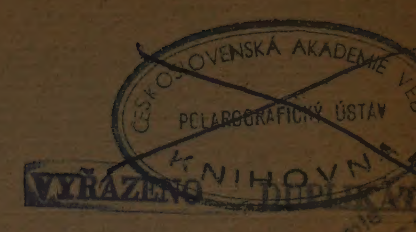
Tome 50 N° 4 Avril 1953

Revue mensuelle



JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

ÉDITIONS
de la
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Comptes Rendus de la deuxième Réunion annuelle
tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique
de l'Union Internationale de Physique

CHANGEMENTS DE PHASES

500 pages — Format 21 × 27

Du 2 au 7 juin 1952 s'est tenu à Paris un colloque sur « Les changements de phases », c'est-à-dire sur les changements d'état de la matière. A cette réunion, organisée par la Société de Chimie Physique, avec l'aide de l'Union Internationale de Physique, du Centre National de la Recherche Scientifique, etc..., participèrent la plupart des spécialistes les plus qualifiés du monde entier. On trouvera dans ce volume les rapports qu'ils ont rédigés sur l'ensemble très vaste et très vivant de questions importantes et difficiles que comportait le thème du colloque :

Théorie thermodynamique et statistique des changements de phases ; condensation ; phénomènes critiques ; changements de phases dans les solutions ; solutions de polymères et colloïdes ; phénomènes coopératifs dans les solides ; polymorphisme et transitions de rotation, ferromagnétisme et points de Curie ; fusion ; transitions dans les corps amorphes et dans les phases superficielles.

Les discussions vives et serrées que suscitèrent ces rapports sont groupées à la fin de chacun des chapitres de ce volume qui, nous l'espérons, pourra rendre des services aux chercheurs et aux professeurs.

SOMMAIRE

V. - THÉORIE DES PHÉNOMÈNES COOPÉRATIFS DANS LES SOLIDES.

G. S. Rushbrooke (Newcastle) .... Statistique des cristaux.

C. Domb (Oxford) .... L'influence de la structure du réseau sur l'anomalie de la chaleur spécifique du modèle d'Ising.

Mme Mathot-Sarolea (Bruxelles) .... Sur l'évaluation du facteur combinatoire dans les systèmes réguliers.

G. Fournet (O.N.E.R.A. Paris) .... Etude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. 2) Application aux alliages Au-Cu_3.

E. W. Montroll (University of Maryland), T. H. Berlin et T. W. Hart (John Hopkins University) .... Fonctions Delta et intégrales gaussiennes en mécanique statistique.

H. C. Longuet-Higgins (Manchester) .... Contribution à la théorie de l'état liquide.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VI. - POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE ROTATION.

H. Fröhlich (Liverpool) .... Transitions de rotation dans les solides.

J. Timmermans (Bruxelles) .... Le polymorphisme comme phénomène d'isomérie dynamique.

N. Trappeniers (Bruxelles) .... L'application du principe des états correspondants au problème du polymorphisme.

W. F. K. Wynne-Jones et A. R. Anderson (Newcastle) .... Les conditions thermodynamiques de la formation et de l'existence des composés clathrates.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

T. Nagamiya (Osaka) .... Théorie des changements de phases dans les halogénures d'ammonium et les cyanures alcalins.

A. Paris et B. Cochet-Muchy (Lyon) .... Sur les transformations du second ordre des sels d'ammonium dans les solutions solides et les sels doubles.

J. Jaffray (Clermont-Ferrand) .... Les points de transition des cristaux d'oxyacétate de béryllium.

E. Bauer (Paris) .... Effets de relaxation diélectrique lors des changements de phases dans les corps polaires.

R. Freymann (Rennes) .... Etude des changements de phases par l'examen des propriétés diélectriques.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VII. - CINÉTIQUE ET CHANGEMENTS DE PHASES DANS LES SOLIDES.

N. V. Agueev (Moscou) .... La loi périodique de Mendéléev et la nature des phases métalliques.

I. I. Kornilov (Moscou) .... La vitesse des changements de phases des systèmes en état de non-équilibre en fonction de leur composition.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VIII. - FERROMAGNÉTISME ET POINTS PHÉNOMÈNES ÉLECTRONIQUES.

L. Neel (Grenoble) .... Les points de transition magnétique.

A. Michel (Lille) .... Passage à l'état paramagnétique des ferromagnétiques microcristallins.

F. Trombe et M. Foex (C.N.R.S.) .... Les transformations du cérium métallique.

I. Estermann et S. A. Friedberg (Pittsburgh). Contributions électroniques à la chaleur spécifique du semi-conducteur germanium.

A. Michels et P. Van Meurs (Amsterdam) .. Influence de la pression sur les phénomènes ferroélectriques dans les céramiques au barium-titanate de strontium.

R. Forrer (Strasbourg) .... Interactions électroniques et stabilité thermique de la phase cristalline.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

IX. - FUSION.

F. E. Simon (Oxford) .... Quelques remarques sur la fusion.

M. Born (Edimbourg) .... Un nouveau point de vue sur la matière condensée.

C. Domb (Oxford) .... Quelques propriétés de la courbe de fusion.

G. Borelius (Stockholm) .... Sur la continuité de la transformation solide-liquide des métaux.

G. Bonfiglioli, A. Ferro, G. Montalenti (Turin)	Sur la théorie de la fusion des métaux.
G. Sutra (Paris)	Théorie des trous dans les liquides. Calcul de la chaleur de fusion et de la variation de volume lors de la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

A. A. K. Al Mahdi et A. R. Ubbelohde (Belfast)	Le mécanisme de fusion du phénanthrène.
L. A. K. Staveley et D. N. Parham (Oxford).	La compressibilité de la glace, du benzène solide et du cyclohexane solide à leur point de fusion.
M. Bruma, Mme R. Dalbert, M. Magat et Mme Reinisch (Paris)	Variation des propriétés diélectriques à la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

X. - TRANSITIONS DANS LES CORPS AMORPHES.

R. Boyer (Midland, Michigan)	Transitions du second ordre dans les hauts polymères.
Mme Winter (Paris)	Formation et nature de l'état vitreux.
F. Horst-Muller (Marburg)	L'étirage à froid considéré comme un équilibre de deux « phases ».
N. N. Greenwood (Harwell) et R. L. Martin (Cambridge)	Discontinuité dans les propriétés physiques des liquides surfondus.
R. O. Davies (London)	Sur les soi-disant transitions du second ordre dans les milieux à relaxation.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

XI. - TRANSITIONS DANS LES PHASES SUPERFICIELLES.

M. M. Doubinine (Moscou)	De la structure poreuse des adsorbants.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

D. G. Dervichian (Paris)	Les phases superficielles et leurs transitions.
L. Saraga et I. Prigogine (Paris)	Stabilité et démixtion des solutions superficielles.
J. Guastalla (Paris)	Changements de phases dans les couches adsorbées aux surfaces libres liquides et aux interfaces solide-solution.
J. Glazer (Cambridge)	Une nouvelle façon de traiter quelques transformations de phases dans les couches monomoléculaires insolubles à l'interface eau-air.
M. Joly (Paris)	Transformations de différents ordres provoquées par l'écoulement dans les couches monomoléculaires.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

BULLETIN DE SOUSCRIPTION

(à adresser directement au Trésorier de la Société de Chimie Physique)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

NOM ....

Qualité ....

Adresse ....

passe commande de .... exemplaires du volume « CHANGEMENTS DE PHASES » au prix de .... l'un (1) et verse la somme de .... (2) francs.

(1) 3.500 fr. pour la France et l'Union française.
3.750 francs pour l'Etranger.
1.500 fr. pour les abonnés au Journal de Chimie Physique (par abonnement).

(2) en un chèque bancaire,
en un mandat postal,
au C. C. P. Paris 61-31.

Les commandes de l'Etranger peuvent être réglées en dollars par bons Unesco.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1952-1953

Président	M. A. Dognon
Vice-Président	M. P. Laffitte
Secrétaire Général	M. G. Emschwiller
Secrétaire Adjoint	M. A. Saint Maxen
Trésorier	M. M. Chatelet

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. Allard	MM. M. Bonnemay	Mme A. Dobry-Duclaux
J. Chedin	G. Champetier	MM. R. Arditti
P. Girard	J. Frejacques	D. Dervichian
M. Magat	M. Letort	A. Landucci
C. Sadron	B. Pullman	M. Prettre

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. Darzens, M. de Broglie, A. Mayer, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, P. Jolibois, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert, M. Abribat.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, H. Copaux.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

Le premier volume des Tables Internationales de Radiocristallographie vient de paraître. Ces tables sont publiées pour le compte de l'UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE. Le texte et les tables ont été préparés en vue de leur utilisation pratique dans la détermination des structures cristallines, sans négliger pour autant les qualités didactiques. Ce volume est dédié aux groupes de symétrie, et il sera suivi par deux autres volumes, actuellement en préparation, contenant des tables mathématiques, physiques et chimiques. Le texte est rédigé en anglais et il est suivi d'un dictionnaire Anglais, Français, Allemand, Russe et Espagnol. Il est vendu relié en toile, au prix de 5.5 s, inclus les frais d'expédition et d'emballage (558 + x pages, 237 figures). Les membres des Sociétés Savantes peuvent en acquérir un exemplaire au prix de £ 3, pourvu qu'il soit destiné à leur usage personnel. Pour la commande ils doivent utiliser un formulaire spécial qui leur sera fourni par Mlle Petitpas, 12, quai Henri IV, PARIS (4e).

COLLOQUE DE CHIMIE ORGANIQUE

Dans le cadre de ses colloques nationaux, le Centre National de la Recherche Scientifique, sur proposition de la Section de Chimie Organique et avec l'appui de la Section de Chimie-Physique, organise un Colloque consacré à :

la cinétique homogène liquide des réactions organiques.

Il aura lieu à Strasbourg, les 11, 12 et 13 mai 1953 et comportera une vingtaine d'exposés faits par des chimistes organiciens et des physico-chimistes.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. Kirrmann, Institut de Chimie, rue Gœthe, Strasbourg.

LE DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE RHÉOLOGIE

se tiendra à St Hilda College, Oxford, du 26 au 31 juillet 1953.

Le programme comprend un certain nombre de conférences (sur invitation), des exposés et une discussion sur l'Organisation Internationale de la Rhéologie.

Les personnes désireuses de participer au Congrès sont priées de se mettre aussitôt que possible en rapport avec le secrétaire général :

Prof. Dr. G. W. Scott-Blair
The University, Reading (Angleterre).

ENSEIGNEMENT DE RECHERCHE
destiné aux
UTILISATEURS DE RADIOÉLÉMENTS (ARTIFICIELS ET NATURELS)

Organisé par

Le Centre National de la Recherche Scientifique

avec le concours

du Commissariat à l'Energie Atomique
et de l'Institut National d'Hygiène

1953

L'emploi des radioéléments actuellement en constant développement a permis d'aborder et souvent de résoudre des problèmes dans les domaines les plus variés : biologie, physiologie, médecine, chimie, chimie-physique. Le champ des applications industrielles des isotopes, en particulier, s'est depuis quelques années, considérablement étendu : les industries les plus diverses (métallurgie, glacerie, industrie du pétrole, textiles industries chimiques, etc.) tant en France qu'à l'étranger, ont pu bénéficier d'importants résultats acquis grâce à l'emploi des radioéléments artificiels ; aussi, le nombre des utilisateurs est-il en progression régulière. Mais l'emploi des radioéléments fait appel à un ensemble de connaissances et de techniques particulières et exige un certain nombre de précautions qui ne faisaient pas encore l'objet d'un enseignement unifié.

L'enseignement de recherches tel qu'il est organisé depuis 1950, conjointement par le Centre National de la Recherche Scientifique, le Commissariat à l'Energie Atomique et l'Institut National d'Hygiène, s'adresse à des chercheurs tant de laboratoires universitaires ou d'organismes d'Etat que de laboratoires industriels ; il comporte un cycle de conférences et de travaux pratiques qui sont faits à l'Institut du Radium et à la Faculté de Pharmacie de Paris. Il comprend deux sections :

a) Chimie, chimie-physique, applications industrielles diverses.

b) Biologie. Médecine.

Ces deux sections comportent une importante partie commune ; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs inscrits à l'une des sections d'assister aux conférences destinées à ceux de l'autre section.

Il y aura en 1953 deux sessions :

Première session : 27 mai - 3 Juillet.

Deuxième session : 23 octobre - 30 novembre.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité à 24. Toutefois, quelques places sont réservées à des auditeurs libres, qui ne participent pas aux séances de travaux pratiques.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à M. Grinberg, Laboratoire du Fort de Châtillon à Fontenay-aux-Roses. Les demandes d'admission devront comporter tout renseignement susceptible de faciliter le choix de la Commission qui décide de l'admission ; toute demande émanant d'un chercheur du C. N. R. S. ou d'un laboratoire soit universitaire, soit d'un organisme d'Etat devra être présentée par le Directeur du Service dont il dépend.

Les droits d'inscription s'élèvent à 25.000 francs ; mais l'exonération peut éventuellement être accordée aux candidats qui en feront la demande. Cette exonération est automatique pour les universitaires et les chercheurs du C. N. R. S. ou d'organismes d'Etat.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS SANS ÉTAT QUASI-STATIONNAIRE

par MARGUERITE LAUTOUT (*), GEORGE WYLLIE (**) et MICHEL MAGAT (***)

Manuscrit reçu le 12-2-53

RÉSUMÉ

Solution du système d'équations différentielles décrivant une suite de trois réactions :

$$A + B \rightarrow C$$
$$B + C \rightarrow F'$$
$$C + C \rightarrow F''$$

en absence d'état quasi-stationnaire, pour le cas où A est présent en grand excès.

1. Introduction.

On sait que l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire introduite par BODENSTEIN en 1913 [1] et précisée par CHRISTIANSEN en 1935 [2] a permis d'élucider le mécanisme de nombreuses réactions complexes et continue à rendre d'innombrables services.

Rappelons que selon cette hypothèse, la concentration des produits intermédiaires, très réactifs, reste très faible et constante pendant toute la durée de la réaction. Ceci implique que la vitesse de formation de ces produits à partir des produits initiaux stables et présents en grande quantité est égale à la vitesse de leur disparition (par recombinaison, par exemple). En se servant de cette égalité, il devient possible d'exprimer d'une façon relativement facile la concentration des produits intermédiaires à l'aide des concentrations des produits initiaux et des constantes de vitesse des différentes réactions intermédiaires. Pour donner un exemple, supposons que nous ayons à faire à la séquence de la réaction suivante :

$$A + B \rightarrow C \; ; \; -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} = k_1\,(A)\,(B) \quad (1,1)$$

$$2\,C \rightarrow F \; ; \; -\frac{dC}{dt} = 2\,\frac{dF}{dt} = k_2\,(C)^2 \quad (1,2)$$

où A et B sont les produits initiaux, F le produit final et C le produit intermédiaire. Les réactions inverses $C \rightarrow A + B$ et $F \rightarrow 2\,C$ sont considérées comme très lentes par rapport aux réactions directes.

Si l'on admet l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire comme valable, on écrit :

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{total}} = k_1\,(A)\,(B) - k_2\,(C)^2 = 0 \quad (1,3)$$

d'où :

$$[C] = \left\{\frac{k_1}{k_2}\,(A)\,(B)\right\}^{1/2} \quad (1,4)$$

et :

$$2\,\frac{dF}{dt} = k_2\left\{\frac{k_1}{k_2}\,(A)\,(B)\right\} \quad (1,5)$$

$$F = 1/2\int_0^t k_1\,(A)\,(B)\,dt$$

c'est-à-dire que la vitesse de la réaction globale est contrôlée uniquement par la réaction la plus lente, celle de formation de C.

Toutefois, pour appliquer l'hypothèse d'état quasi-stationnaire, si l'on admet simultanément que la concentration de C est très faible par rapport à A et B, disons 1 ‰, et que l'équation (3) est valable, on suppose implicitement que $\frac{k_2}{k_1} = 10^6$. Ou encore, si la réaction se passe à 300° K et si les entropies d'activation sont du même ordre que $E_1^{\ddagger} - E_2^{\ddagger} =$ 8 kcal (*).

Une telle différence des énergies d'activation est très probable si A et B sont des molécules stables et C un radical libre très réactif.

Mais même dans ce cas $(C)_s$, la concentration stationnaire de C, ne sera pas atteinte immédiatement et la réaction présentera une période d'induction pendant laquelle la concentration du produit intermédiaire passe de 0 à $(C)_s$. Si le rapport des

(*) Cette différence devient de 13 kcal si $k_2/k_1 = 10^8$ à 500° K.

(*) Laboratoire d'Electrochimie. Faculté des Sciences, Paris.
(**) Department of Natural Philosophy, University, Glasgow.
(***) Laboratoire de Chimie-Physique. Faculté des Sciences, Paris.

vitesses k_2/k_1 est plus petit que 10^6, la concentration stationnaire de C sera plus élevée et la période pendant laquelle l'hypothèse d'état quasi-stationnaire ne pourra pas s'appliquer sera plus longue.

S. Benson [2] a été le premier à attirer l'attention sur ce point et à déterminer pour une série de schémas réactionnels le degré de conversion à partir duquel l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire devient applicable. Il n'existe actuellement que peu de schémas réactionnels pour lesquels les calculs ont été effectués sans utiliser l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. Seuls ont été traités jusqu'à présent les cas de suites de réactions monomoléculaires [(Skrabal [4], Wegscheider [5]) et de réactions de polycondensation de second type (Whaley et Watson [6], Bauer et Magat [7])]. Des solutions implicites du degré de transformation en fonction du temps ont été données dans un certain nombre de cas par Benson (*l. c.*).

Nous donnons, dans le présent article, les expressions cinétiques pour le schéma réactionnel relativement simple :

$$A + B \rightarrow C \quad (I)\ (*)$$
$$C + B \rightarrow F' \quad (II)$$
$$C + C \rightarrow F'' \quad (III)$$

en supposant, en outre, que le composé A est présent en grand excès, de sorte qu'à chaque instant $(A) = (A)_0$. On verra que dans ce cas la solution exacte ne peut s'exprimer à l'aide de fonctions connues que si les réactions (II) et (III) ont des vitesses v très différentes. S'il n'en est pas ainsi, la solution ne peut être trouvée que pour des approximations successives.

Nous allons examiner successivement les cas suivants :

$$v_{III} = 0\ (\S\ 2),\quad v_{II} = 0\ (\S\ 3),\quad v_I > v_{III} \geq v_{II}\ (\S\ 5)$$

et enfin :

$$v_{III} \sim v_{II}\ (\S\ 6)$$

2. Equations cinétiques dans le cas $v_{III} \doteq 0$.

Notre schéma se réduit dans ce cas à :

$$A + B \rightarrow C \quad (I)$$
$$C + B \rightarrow F' \quad (II)$$

(*) Nos résultats ne seront évidemment pas modifiés si l'on ajoute à ce schéma des réactions intermédiaires :

$$C + A \rightarrow C' \text{ etc.} \quad (I')$$
ou
$$C + D \rightarrow C'' \text{ etc.} \quad (I'')$$

si ces réactions sont rapides et si les produits finaux des réactions : $C' + B$ et $C' + C$ ne se distinguent pas des produits F' et F'' respectivement.

En supposant que A est présent en grand excès, on trouve à partir de (I) :

$$-\left(\frac{d(B)}{dt}\right)_I = \left(\frac{d(C)}{dt}\right)_I = k_1\,(A)_0\,(B)$$

et à partir de (II) :

$$\frac{dF'}{dt} = -\left(\frac{d(B)}{dt}\right)_{II} = -\left(\frac{d(C)}{dt}\right)_{II} = k_2\,(B)\,(C)$$

Pour les variations de B, C et F en fonction du temps, on obtient donc le système d'équations différentielles suivantes :

$$-\frac{d(B)}{dt} = k_1\,(A)_0\,(B) + k_2\,(C)\,(B) \qquad (2,1)$$

$$\frac{d(C)}{dt} = k_1\,(A)\,(B) - k_2\,(C)\,(B) \qquad (2,2)$$

$$\frac{dF'}{dt} = k_2\,(C)\,(B) \qquad (2,3)$$

avec comme conditions à la limite :

$$t = 0\,;\ (B) = (B)_0\,;\ (C) = 0\,;\ (F) = 0 \qquad (2,4)$$

Il est évident, d'autre part, à partir des équations (I) et (II) que le nombre de molécules de F' formées à un instant quelconque est égal à la moitié du nombre des molécules de B_0 ne se trouvant à ce moment ni sous la forme initiale B, ni sous la forme intermédiaire C ; c'est-à-dire :

$$F' = \tfrac{1}{2}\,[(B)_0 - (B) - (C)] \qquad (2,5)$$

Comme (C) peut varier entre 0 et $(B)_0$, nous pouvons l'écrire sous la forme :

$$(C) = x(B)_0\,;\ 0 \leq x \leq 1 \qquad (2,6\ a)$$

de même :

$$(F') = y(B)_0\,;\ 0 \leq y \leq \tfrac{1}{2} \qquad (2,6\ b)$$

En substituant (2,6 *a*) et (2,6 *b*) dans (2,2), (2,3) et (2,5), il vient :

$$(B)_0\,\frac{dx}{dt} = k_1\,(A)_0\,(B) - k_2 x\,(B)_0\,(B) \qquad (2,2\ b)$$

$$(B)_0\,\frac{dy}{dt} = k_2\,(B)_0\,(B)x \qquad (2,3\ b)$$

$$y = F'/B_0 = \tfrac{1}{2}\,(1 - (B/B_0) - x) \qquad (2,5\ b)$$

En divisant (2,2 *b*) par (2,3 *b*), il vient :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1\,(A)_0}{k_2\,(B)_0 x} - 1 = \frac{k_1\,(A)_0 - k_2\,(B)_0\,x}{k_2\,(B)_0\,x} \qquad (2,7)$$

les variables étant séparées, l'intégration de (2,7) est facile et donne :

$$y = -x - \frac{k_1\,(A)_0}{k_2\,(B)_0}\log\left[1 - \frac{k_2\,(B)_0}{k_1\,(A)_0}\,x\right] \qquad (2,8\ a)$$

La combinaison de (2,8) avec (2,5 *b*) permet de calculer (B), qui introduit dans (2,3 *b*) donne :

$$\frac{1}{k_2\,(B)_0}\cdot\frac{dy}{dt} = 1 + x + \frac{2\,k_1\,(A)_0}{k_2\,(B)_0}\log\left[1 - \frac{k_2\,(B)_0}{k_1\,(A)_0}\,x\right] \qquad (2,9\ a)$$

Nous pouvons donc exprimer tant y que dy/dt à l'aide de la variable auxiliaire x, et par un calcul numérique $F = f(\theta)$, où θ est un temps réduit, $\theta = k_2 B_0 t$ (il est évidemment possible aussi d'éliminer x des équations (2,8) et (2,9) et d'effectuer l'intégration). Il est intéressant de noter que les deux paramètres de nos équations sont :

$$\rho_2 = k_2 B_0 \text{ et } \frac{1}{\beta} = \frac{k_1 (A)_0}{k_2 (B)_0}$$

c'est-à-dire que les équations peuvent être écrites sous la forme réduite :

$$y = -x - \frac{1}{\beta} \log (1 - x\beta) \qquad (2,8\ b)$$

$$\frac{dy}{d\rho_2 t} = 1 + x + \frac{2}{\beta} \log (1 - x\beta) \qquad (2,9\ b)$$

La figure 1 montre $F'/F_\infty = f(\theta)$ pour différentes valeurs de $\frac{1}{\beta}$. On voit que sauf pour $\frac{1}{\beta} \to 0$, $k_1 A_0 \leq k_2 B_0$, c'est-à-dire sauf pour le cas où l'hypothèse d'état quasi-stationnaire est valable, la réaction s'arrête avant que tout C ne soit convertie en F' à cause de l'épuisement de B. En dehors des cas où l'état quasi-stationnaire s'applique, le schéma réactionnel ne saurait donc être envisagé que pour des réactions dans lesquelles C est un produit stable. La cinétique développée dans ce paragraphe pourrait

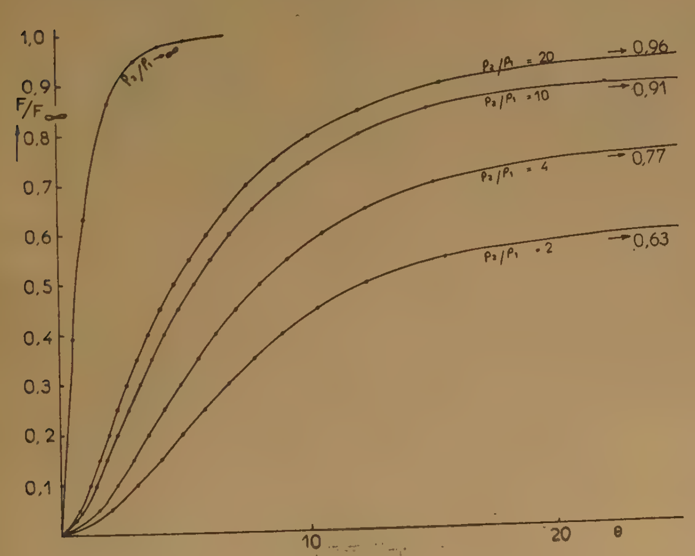


Fig. 1. — Valeur de F/F_∞ en fonction du temps réduit, $\theta = k_2 B_0 t$ pour différentes valeurs du rapport $\frac{k_2 B_0}{k_1 A_0}$ dans le cas $v_{III} = 0$.

s'appliquer par exemple à l'éthylation catalytique du benzène, ce dernier étant en excès :

$$C_6H_6 + C_2H_6 \to C_6H_5C_2H_5 + H_2$$
$$A + B \to C$$
$$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_6 \to C_6H_4 (C_2H_5)_2 + H_2$$
$$C + B \to F$$

3. Equation cinétique dans le cas $v_{II} = 0$.

Le schéma réactionnel se réduit à :

$$A + B \to C \quad (I)$$
$$C + C \to F'' \quad (III)$$

La réaction (I) conduit pour les vitesses de disparition et de formation des différents produits à :

$$-\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} = +\left(\frac{d(C)}{dt}\right)_I = k_1 (A)(B) \quad (3,1)$$

La réaction (III) conduit à :

$$2\frac{d(F'')}{dt} = -\left(\frac{d(C)}{dt}\right)_{III} = k_2 (C)^2 \qquad (3,2)$$

En combinant (3,1) et (3,2), on trouve pour la variation de la concentration du produit intermédiaire (C) au cours du temps :

$$\frac{d(C)}{dt} = k_1 (A)(B) - k_2 (C)^2 \qquad (3,3)$$

En supposant de nouveau que A est présent en très grand excès, nous tirons de (3,1) :

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 (A)_0 (B) \qquad (3,4)$$

équation qui s'intègre facilement en donnant :

$$(B) = (B)_0\, e^{-k_1 (A)_0 t} \qquad (3,5)$$

En substituant (3,5) dans (3,3), il vient :

$$\frac{d(C)}{dt} = k_1 (A)_0 (B)_0\, e^{-k_1 (A)_0 t} - k_3 (C)^2 \qquad (3,6\ a)$$

qui constitue l'équation différentielle pour (C).

Pour simplifier l'écriture, nous allons substituer :

$$(C) - y\ ;\ k_1 (A)_0 - \rho_1\ ;\ \rho_1 / k_2 - \mu\ ;\ k_3 t = x\ ;\ \frac{\rho_1 B_0}{k_3} = P$$

L'équation (3,6 a) devient alors, après division par k_2 :

$$y' + y^2 = P\, e^{-\mu x} \qquad (3,6\ b)$$

avec comme conditions à la limite :

$$x = 0\ ;\ y = 0 \qquad (3,7)$$

et :

$$P > 0,\ \mu > 0$$

La solution de (3,6 b) est une équation de RICATTI qui par les substitutions successives :

$$y = u' \text{ et } v = e^u$$

se transforme en :

$$v'' = P\, v\, e^{-\mu x}$$

avec comme condition à la limite :

$$x = 0,\ v' = 0 \qquad (3,8\ a)$$

Introduisons dans (3,8) une nouvelle variable provisoire :

$$\zeta = \frac{2\,P^{1/2}}{\mu}\, e^{-\frac{1}{2}\mu x} \qquad (3,9)$$

dont les limites de variation sont évidemment :

$$\zeta_0 = \frac{2\,P^{1/2}}{\mu} > \zeta > 0 \qquad (3,10)$$

il vient :

$$\frac{d^2 v}{d\zeta^2} + \frac{1}{\zeta}\,\frac{dv}{d\zeta} - v = 0 \qquad (3,11)$$

avec comme conditions à la limite :

$$\zeta = \zeta_0\ ;\ \left(\frac{d\,v}{d\zeta}\right)_{\zeta_0} = 0 \qquad (3,12)$$

La solution de l'équation (2,11) peut être donnée en termes de fonctions de Bessel. La solution générale est donnée par :

$$v = I_0\,(\zeta) + D K_0\,(\zeta) \qquad (3,13)$$

où I_0 = la fonction de Bessel d'ordre 0 pour un argument imaginaire ($i\zeta$) et K_0 = la fonction de Bessel de deuxième espèce d'ordre 0 pour ce même argument.

Les deux fonctions se trouvent tabulées dans Watson « Bessel Functions ». La constante d'intégration est déterminée par la condition à la limite :

$$\left(\frac{dv}{d\zeta}\right)_{\zeta_0} = 0 = I_{-1}\,(\zeta_0) - D K_{-1}\,(\zeta_0)$$

d'où :

$$D = \frac{I_{-1}\,(\zeta_0)}{K_{-1}\,(\zeta_0)} = \frac{I_1\,(\zeta_0)}{K_1\,(\zeta_0)} \qquad (3,14)$$

En retournant aux variables initiales, il vient :

$$y = (B_0)\left(\frac{k_1\,(A)_0}{k_3\,(B)_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}k_1\,(A)_0\,t}\left\{\frac{D K_1\,(\zeta) - I_1\,(\zeta)}{D K_0\,(\zeta) + I_0\,(\zeta)}\right\} \qquad (3,15)$$

avec :

$$\zeta = 2\left(\frac{k_3\,(B)_0}{k_1\,(A)_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}k_1\,(A)_0\,t}$$

y/B_0 peut donc être calculé en fonction d'un temps réduit :

$$\tau = k_1\,A_0\,t = \rho_1\,t$$

et d'un paramètre :

$$\delta = \frac{k_3\,(B)_0}{k_1\,(A)_0} = \rho_3/\rho_1$$

L'équation (3,15) prend alors la forme :

$$(C)/(B)_0 = \frac{y}{(B)_0} = \delta^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\tau}\left\{\frac{D K_1\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\tau}\right) - I_1\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\tau}\right)}{D K_0\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\tau}\right) + I_0\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\tau}\right)}\right\} \qquad (3,15\ a)$$

En substituant (3,15 *a*) dans (3,2), on trouve facilement pour la vitesse de formation du produit final :

$$\frac{dF''}{dt} = \frac{1}{2}k_2 y^2 = \rho_1\,(B)_0\,e^{-\frac{1}{2}\rho_1 t}\left(\frac{D K_1\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho_1 t}\right) - I_1\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho_1 t}\right)}{D K_0\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho_1 t}\right) + I_0\left(2\delta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\rho_1 t}\right)}\right)^2 \qquad (3,16)$$

L'intégration de l'équation (3,16) est assez difficile et il est préférable de calculer $F''(t)$ à l'aide du raisonnement qui nous conduit à (2,5). On trouve ainsi :

$$F'' = \tfrac{1}{2}\,[(B)_0 - (B) - (C)]$$
$$= \tfrac{1}{2}\,(B)_0\,[1 - e^{-\rho_1 t} - C/B_0] \qquad (3,17)$$

Les figures 2 et 3 montrent les valeurs numériques des concentrations de C et de F″ calculées à l'aide des équations (2,15) et (2,17) pour un certain nombre de valeurs du paramètre δ en fonction du « temps réduit » τ. [8] On voit que dans le cas limite $k_3\,(B)_0 \gg k_1(A)_0$, la courbe de F′ en fonction de τ tend vers une courbe correspondante à la formation de F′ par une réaction du premier ordre par rapport à B. Ceci correspond à la réalisation d'un état quasi-stationnaire et à un contrôle de la vitesse globale par la réaction I.

Dans le cas limite opposé, $k_1 A_0 \gg k_3 B_0$, tout B est immédiatement converti en C et la formation de F″ est déterminée par une réaction de second ordre par rapport à C, ce qui équivaut à une réaction de deuxième ordre par rapport à B, car $(C)_0 = (B)_0$.

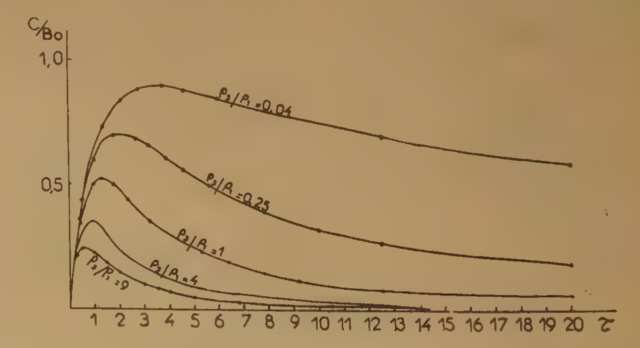


Fig. 2. — Concentrations relatives du produit intermédiaire C/B_0, en fonction du temps réduit $\tau = k_1 A_0 t$ pour différentes valeurs du rapport $\frac{k_3\,B_0}{k_1\,A_0}$ dans le cas $v_{II} = 0$.

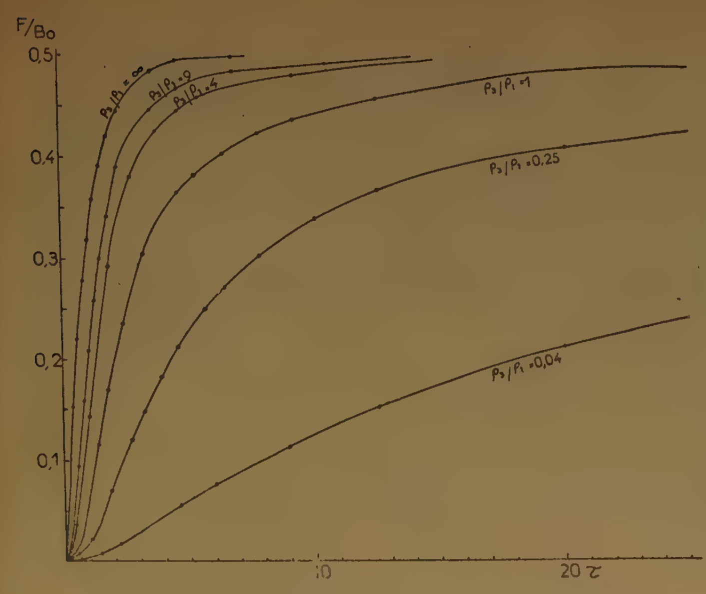


Fig. 3. — Concentrations relatives du produit final F/B_0, en fonction du temps réduit $\tau = k_1 A_0 t$ pour différentes valeurs du rapport $\frac{k_3 B_0}{k_1 A_0}$ dans le cas $v_{II} = 0$.

4. Cas général.

Examinons maintenant le cas le plus général où les trois réactions I, II et III sont présentes simultanément :

$$A + B \rightarrow C \qquad (I)$$
$$C + B \rightarrow F' \qquad (II)$$
$$C + C \rightarrow F'' \qquad (III)$$

A étant de nouveau présent en grand excès.

Nous avons alors :

$$\frac{dF'}{dt} = k_2 (B)(C) ; \frac{dF''}{dt} = k_3 (C)^2 \qquad (4,0)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_1(A)_0(B) + k_2(B)(C) \qquad (4,1)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 (A)_0(B) - k_2(B)(C) - k_3(C)^2 \qquad (4,2)$$

En introduisant :

$$k_1 (A)_0 = \rho_1 ; k_2(B_0) = \rho_2, C = y$$

nous pouvons écrire l'équation (4,1) sous la forme :

$$-\frac{dB}{B} = (\rho_1 + k_2 C) dt \qquad (4,1\ a)$$

En appelant :

$$\rho_1 + k_2 C = \varphi'(t) \qquad (4,3)$$

et :

$$\int(\rho_1 + k_2 C)dt = \varphi(t)$$

nous pouvons intégrer formellement (4,1 *a*) :

$$B = B_0 e^{-\varphi(t)} \qquad (4,4)$$

En substituant (4,4) dans (4,2), on a :

$$y' = \rho_1 B_0 e^{-\varphi(t)} - \rho_2 y e^{-\varphi(t)} - k_3 y^2 \qquad (4,5)$$

Cette équation intégrodifférentielle n'est pas soluble directement à l'aide de fonctions connues. Toutefois, comme nous allons le montrer, il est possible de la résoudre par des approximations successives.

5. Première approximation : $v_I > v_{III} \gtrsim v_{II}$.

On peut trouver une indication sur la manière de résoudre cette équation en introduisant une approximation de caractère physique.

Nous allons nous limiter au cas :

$$k_1 (A)_0(B) > k_3 (C)^2 \gtrsim k_2 (B)(C) .$$

et négliger l'existence de la réaction entre B et C tant qu'il s'agit de calculer la disparition de B. Nous allons, par contre, en tenir compte quand il s'agit de calculer la formation de F (disparition de C).

Ce procédé est assez arbitraire et il est nécessaire de réfléchir à ses conséquences.

Il est évident qu'il est parfaitement justifié de négliger la réaction II, si la réaction I est très rapide par rapport aux deux autres. En effet, dans ce cas, B est transformé en C par la réaction I sans que la réaction II puisse en consommer une quantité appréciable. Dans ce cas d'ailleurs, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2, la contribution de la réaction II à la formation de $F = F' + F''$ devient négligeable, et il convient logiquement d'écrire :

$$\frac{dF}{dt} = \tfrac{1}{2} k_3 (C)^2$$

(deuxième cas limite du parapraphe 3).

En faisant l'hypothèse hybride que nous avons formulée, nous avons surévaluer la quantité de C formée au cours de la réaction car la fraction de B qui aura réagit avec C pour donner F′ ne peut pas se transformer en C selon la réaction I, comme nous l'admettons. Il en résulte que nous trouverons pour la somme des produits finaux après un temps infini, F_∞, une valeur plus grande que ½ B_0. L'écart entre F_∞ et ½ B_0 nous permettra de juger de l'importance de l'erreur commise, qui dans certains cas est très appréciable. Notre hypothèse présente néanmoins un double avantage : d'une part, elle nous montre le chemin à prendre pour résoudre l'équation complète, d'autre part, cette solution ne pouvant se faire que par des approximations successives, elle

nous permettra de calculer les valeurs de C qui sont plus proches de la réalité que celle que l'on trouverait en négligeant complètement la réaction II et en calculant C à l'aide de l'équation (3,15 *a*).

Nous allons donc résoudre le système d'équations suivant :

$$-\frac{d(B)}{dt} = \rho_1(B) \quad (5,1)$$

$$\frac{dy}{dt} = \rho_1(B) - \rho_2(B)y - k_3y^2 \quad (5,2)$$

L'équation (5,1) peut être intégrée et donne :

$$B = (B)_0\, e^{-\rho_1 t} \quad (5,3)$$

qui, substitué dans (5,2) conduit à :

$$\frac{dy}{dt} = y' = \rho_1(B)_0\, e^{-\rho_1 t} - \rho_2 y e^{-\rho_1 t} - k_3y^2 \quad (5,4)$$

Introduisons au lieu de t une nouvelle variable :

$$x = e^{-\rho_1 t} \quad (5,5)$$

avec :

$$\frac{dy}{dx} = u' \quad (5,6)$$

L'équation (5,4) se transforme alors en :

$$u' - \frac{\rho_2}{\rho_1} u - \frac{k_3}{k_1}\frac{u^2}{x} + B_0 = 0 \quad (5,7)$$

Posons :

$$x = \frac{\rho_1}{\rho_2} z \quad (5,8\ a)$$

et :

$$u = -\left(\frac{\rho_1}{k_3}\right) \cdot z \cdot \left(\frac{v'}{v}\right)^{(*)} \quad (5,8\ b)$$

où :

$$v' = \frac{dv}{dz}$$

L'équation (5,7) se transforme alors en :

$$zv'' = (1 - z)\, v' - \frac{k_3}{k_2} v = 0 \quad (5,9)$$

L'équation (5,9) est une équation différentielle définissant les fonctions hypergéométriques confluentes (dont les fonctions de Bessel sont des cas particuliers).

La solution complète de (4,9) est donnée par :

$$v = A\, M\left(\frac{k_3}{k_2}, 1, z\right) + D\, W\left(\frac{k_3}{k_2}, 1, z\right)^{(**)} \quad (5,10)$$

(*) Cette substitution nous a été suggérée par M. G. Allard que nous tenons à remercier ici.

(**) Il est plus commode pour le calcul numérique d'écrire (5,10) sous la forme valable pour γ = entier.

$$= (A + C\, ln\, z)\, M(\alpha, \gamma, z) + C\left[\frac{\alpha z}{\gamma}\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\gamma} - 1\right)\right.$$
$$\left. + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!}\left(-\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha+1} - \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma+1} - 1 - \tfrac{1}{2}\right) \ldots\right.$$

où $M(\alpha, \gamma, z)$ et $W(\alpha, \gamma, z)$ sont les fonctions hypergéométriques de première et deuxième espèce, et A et D des constantes d'intégration, à déterminer par les conditions aux limites. Rappelons que quand t varie de 0 à 1, x varie de 1 à 0. La condition à la limite $t = 0$, $y = 0$, se transforme donc en :

$$x = 1, \quad z_0 = \rho_2/\rho_1, \quad u = 0$$

Etant donné que notre inconnue u est donnée par le rapport ν'/ν, une des deux constantes d'intégration disparaît. La constante restante est déterminée par l'équation :

$$v'\left(z = \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) = A'\frac{d}{dz} M\left(\frac{k_3}{k_2}, 1, z\right) + \frac{d}{dz} W\left(\frac{k_3}{k_2}, 1, z\right) = 0 \quad (5,11)$$

En substituant (5,10) (5,8 *a*) et (5,5) dans (5,8 *b*), il vient :

$$y/B_0 = -\frac{k_2}{k_3} e^{-\rho_1 t} \times$$
$$\frac{A'\frac{d}{dz} M\left[\frac{k_3}{k_2}, 1, \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} e^{-\rho_1 t}\right)\right] + \frac{d}{dz} W\left[\frac{k_3}{k_2}, 1, \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} e^{-\rho_1 t}\right)\right]}{A' M\left[\frac{k_3}{k_2}, 1, \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} e^{-\rho_1 t}\right)\right] + W\left[\frac{k_3}{k_2}, 1, \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} e^{-\rho_1 t}\right)\right]} \quad (5,12)$$

On voit tout de suite l'analogie de forme entre les équations (5,12) et (3,15). On voit aussi que y peut être représentée comme une fonction de deux paramètres $\alpha = \frac{\rho_3}{\rho_2} = \frac{k_3}{k_2}$ et $\beta = \frac{\rho_2}{\rho_1}$ et du temps réduit $\tau = \rho_1 t$. (5,12) prend alors la forme :

$$y/B_0 = \frac{1}{\alpha} e^{-\tau} \cdot \frac{A'\frac{d}{dz} M(\alpha, 1, \beta e^{-\tau}) + \frac{d}{dz} W(\alpha, 1, \beta e^{-\tau})}{A' M(\alpha, 1, \beta e^{-\tau}) + W(\alpha, 1, \beta e^{-\tau})} \quad (5,13)$$

Les concentrations des produits finaux F′ et F″ à chaque instant peuvent être calculées à l'aide des équations :

$$F' = \int_0^t k_2 yB\,dt =$$
$$\frac{\beta}{\alpha} B_0 \int_0^\tau e^{-2\tau} \frac{A'M'(\alpha, 1, \beta e^{-\tau}) + W'(\alpha, 1, \beta e^{-\tau})}{A'M(\alpha, 1, \beta e^{-\tau}) + W(\alpha, 1, \beta e^{-\tau})} d\tau \quad (5,14\ a)$$

$$F'' = \tfrac{1}{2}\int_0^t k_3 y^2 dt =$$
$$\frac{\beta}{2\alpha} B_0 \int_0^\tau e^{-2\tau} \left[\frac{A'M'(\alpha, 1, \beta e^{-\tau}) + W'(\alpha, 1, \beta e^{-\tau})}{A'M(\alpha, 1, \beta e^{-\tau}) + W(\alpha, 1, \beta e^{-\tau})}\right]^2 d\tau \quad (5,14\ b)$$

soit directement soit par intégration graphique.

La figure 4 montre $C(\tau)$ pour quelques valeurs des paramètres α et β, ou ce qui est équivalent de β et $\delta = \rho_3/\rho_1$. On voit que plus les réactions de terminaison sont lentes par rapport à la réaction I, plus la valeur de y_{max} est élevée.

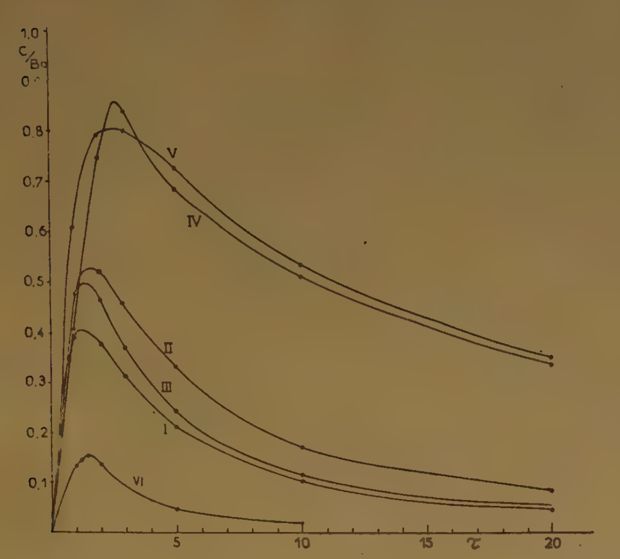


Fig. 4. — Concentrations relatives du produit intermédiaire C/B_0, en fonction du temps réduit $\tau = k_1 A_0 t$ pour différentes valeurs des paramètres $\beta = \frac{k_2 B_0}{k_1 A_0}$ et $\delta = \frac{k_3 B_0}{k_1 A_0}$ dans le cas général.

(Première approximation.)

Courbe I : $\beta = \delta = 1$ Courbe II : $\beta = 0,2$, $\delta = 0,6$
Courbe III : $\beta = 0,1$, $\delta = 1$ Courbe IV : $\beta = 0,2$, $\delta = 0,1$
Courbe V : $\beta = \delta = 0,1$ Courbe VI : $\beta = 1$, $\delta = 10$

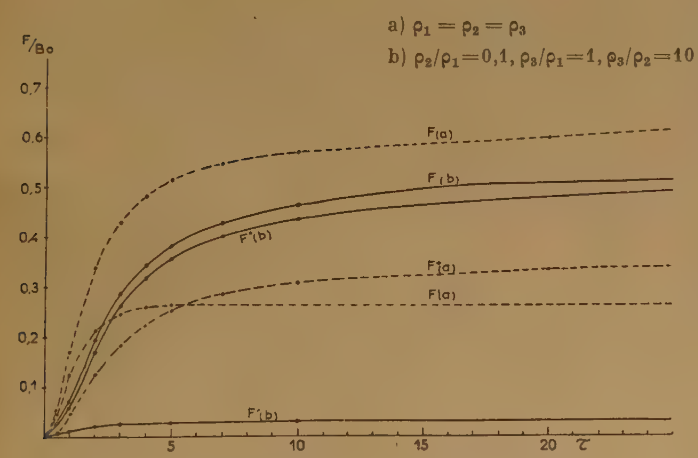


Fig. 5. — Concentrations relatives des produits finaux F′, F″, $F = F' + F''$ en fonction du temps réduit $\tau = k_1 A_0 t$, pour deux séries de paramètres, les courbes (a) correspondent à $\beta = \delta = 1$ et les courbes (b) à $\beta = 0,1$, $\delta = 1$ (cas général, 1re approximation.)

La figure 5 montre les quantités relatives des produits F'/B_0 et F''/B_0 dans deux cas limites $\alpha = 10$ et $\alpha = 1 (\beta = 0,1)$.

On voit que dans les deux cas, la contribution de F′ est moins importante que celle de F″. La figure 6 enfin montre la valeur de $F_{tot}/B_0 = F'/B_0 + F''/B_0$ en fonction de τ, pour différentes valeurs de α et β avec indication de la qualité limite F_t/B_0 ($\tau \to \infty$) qui devrait être égale à 50 %.

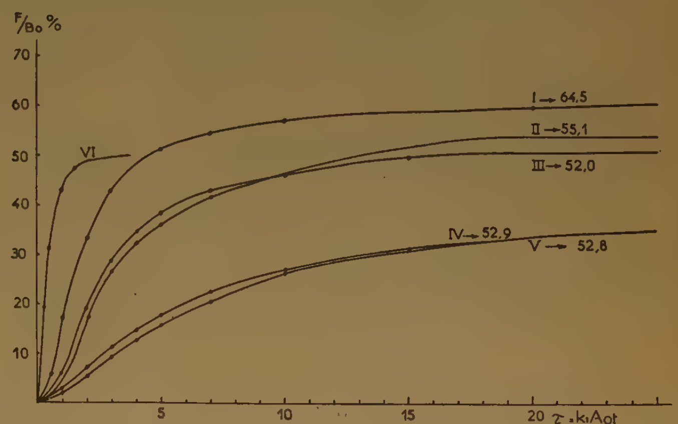


Fig. 6. — Concentrations relatives de l'ensemble des produits finaux F_t/B_0 ($F_t = F' + F''$) en fonction du temps réduit $\tau = k_1 A^0 t$ pour différentes valeurs des paramètres β et δ, dans le cas général (première approximation).

Courbe I : $\beta = \delta = 1$ Courbe II : $\beta = 0,2$, $\delta = 0,6$
Courbe III : $\beta = 0,1$, $\delta = 1$ Courbe IV : $\beta = 0,2$, $\delta = 0,1$
Courbe V : $\beta = \delta = 0,1$ Courbe VI : $\beta \to \infty$

Comme nous l'avons déjà dit, l'écart entre F_t/B_0 et 50 % est une mesure de l'erreur que l'on commet en s'arrêtant à la première approximation. Cette erreur est très importante si β et δ sont de l'ordre de 1, où elle atteint 25 % de F_t, mais elle décroît très rapidement quand β diminue et pour $\beta \sim 0,1$, l'approximation devient presque satisfaisante. La dépendance de δ est plus compliquée.

6. **Deuxième approximation.**

Examinons maintenant la deuxième approximation dont la connaissance est, comme nous l'avons vu, nécessaire pour traiter le cas $\alpha \sim \beta \sim 1$.

Pour cela, introduisons comme nouvelle variable :

$$x = e^{-\rho(t)} \tag{6,1}$$

appelons $y(x) = u$, et supposons $\mathbf{y} = y(t)$ approximativement connu en fonction de t. L'équation (4,5) s'écrit alors en variables mixtes :

$$-u'[\rho_1 + k_3 \mathbf{y}(t)]\, x = \rho_1 B_0 x - \rho_2\, ux - k\, u^2 \tag{6,2}$$

En substituant :

$$z = -\left(\frac{x}{\frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{\mathbf{y}(t)}{B_0}}\right) = -\frac{x}{\beta + \frac{\mathbf{y}(t)}{B_0}}$$

$$u = -\frac{z[\rho_1 + k_2\mathbf{y}^2(t)]}{k_3}\left(\frac{v'}{v}\right)$$

on transforme (6,2) en :

$$z = \left(\frac{v''}{v}\right) + (1 - z)\left(\frac{v'}{v}\right)\left[1 - \frac{z\,k_2\mathbf{y}'(z)}{\rho_1 + k_2\mathbf{y}(z)}\right] - \frac{z^2k_2\mathbf{y}'(z)}{\rho_1 + k_2\mathbf{y}(z)}\left(\frac{v'}{v}\right)^2$$

$$-\frac{1}{\beta}\frac{B_0\;k_3}{\rho_1 + k_2\mathbf{y}(z)}\left(1 - \frac{zk_2\mathbf{y}'(z)}{\rho_1 + k_2\mathbf{y}(z)}\right) = 0 \qquad (6,4)$$

où $\mathbf{y}(z)$ est la valeur de $\mathbf{y}$ en fonction de z, supposée connue, et $\mathbf{y}'(z) = \frac{d\mathbf{y}(z)}{d(z)}$.

L'équation (5,7) n'est pas soluble. Nous allons la simplifier en supposant, quitte à le justifier par la suite, que le terme :

$$\frac{z^2k_2\mathbf{y}'(z)}{\rho_1 + k_2\mathbf{y}(z)}\left(\frac{v'}{v}\right)^2 = 0 \qquad (6,5)$$

En effet, les calculs en première approximation montrent que $y'(z)$ n'est important qu'au début de la réaction où $\left(\frac{v'}{v}\right)$ est très petit $\left[\text{ce qui est encore plus vrai pour } \left(\frac{v'}{v}\right)^2\right]$ et à la fin de la réaction où z (et d'autant plus z^2) est petit. Le produit $z^2\left(\frac{v'}{v}\right)^2$ n'est important qu'au voisinage de $\mathbf{y}(z) = \max$, où par conséquent $\mathbf{y}'(z) = 0$.

L'équation (6,5) se réduit alors après multiplication par v et réarrangement à :

$$zv'' + \left[1 - \frac{z\mathbf{y}'(z)}{\beta B_0 + \mathbf{y}(z)} - z\right]v' - \frac{k_3}{k_2}\left(\frac{1}{1 + \frac{\mathbf{y}(z)}{\beta B_0}}\right)\left(1 - \frac{z.\mathbf{y}'(z)}{\beta B_0 + \mathbf{y}(z)}\right) = 0 \qquad (6,6)$$

On voit que l'équation (6,6) est très voisine de (5,9).

Toutefois, les paramètres de la fonction hypergéométrique qui en est la solution au lieu d'être constants :

$$\gamma = 1\,;\ \alpha = \frac{k_3}{k_2}$$

comme c'est le cas de (5,9) sont eux-mêmes fonctions de la variable z :

$$\gamma(z) = 1 - \frac{z\mathbf{y}'(z)}{\beta B_0 + \mathbf{y}(z)} \qquad (6,7)$$

$$\alpha(z) = \frac{k_3}{k_2}\left(\frac{\beta B_0}{\beta B_0 + \mathbf{y}(z)}\right)\left(1 - \frac{z\mathbf{y}'(z)}{\beta B_0 + \mathbf{y}(z)}\right) \qquad (6,8)$$

L'étude de la première approximation montre que tant $\mathbf{y}(z)$ que $z\mathbf{y}'(z)$ sont relativement petits par rapport à βB_0, c'est-à-dire que $\gamma \sim \gamma$ et $\alpha \sim \alpha$. Ceci suggère un procédé d'approximation successive pour la solution de l'équation (6,6) :

a) on calcule d'abord les valeurs approchées de $\mathbf{y}(z)$ et $\mathbf{y}'(z)$ à l'aide de l'équation (5,9) à paramètres α, γ constants ;

b) les valeurs de $\mathbf{y}(z)$ et $\mathbf{y}'(z)$ ainsi calculées sont introduites dans (6,6), ce qui permet de déterminer les paramètres $\alpha(z)$, $\gamma(z)$ qui correspondent aux fonctions hypergéométriques décrivant le mieux la fonction $\mathbf{y}(z)$ au voisinage de la valeur de z choisie. La fonction $\mathbf{y}(z)$ est donc décrite en deuxième approximation par n tronçons de fonctions hypergéométriques, n étant le nombre de valeurs de z utilisées dans le calcul. La constante A' est déterminée à l'origine par la condition $y\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right) = 0$ et ensuite pour chaque tronçon en égalisant les valeurs de $\mathbf{y}(z)$ pour une valeur de z intermédiaire entre z_i et z_{i+1} calculées une fois avec les paramètres $\alpha(z_i)$, $\gamma(z_i)$ et l'autre fois avec les paramètres $\alpha(z_i + 1)$, $\gamma(z_i + 1)$.

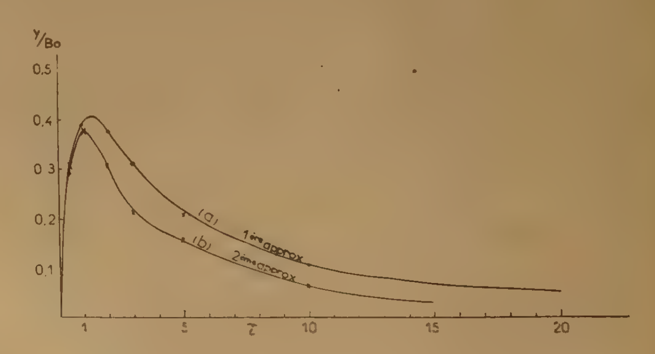


Fig. 7. — Concentrations relatives des produits intermédiaires C/B_0 en fonction du temps réduit τ, pour $\beta = \delta = 1$, calculées à l'aide de la 1re (courbe *a*) et de la 2e approximation (courbe *b*).

Pour que cette méthode d'approximation soit utilisable, il est indispensable que les valeurs de $\alpha(z)$, $\gamma(z)$ ne diffèrent pas beaucoup des valeurs utilisées en première approximation. La figure 7

montre les valeurs de $y(\tau)$ (*) calculées en première et en deuxième approximation pour le cas $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$. On voit que l'écart est notable, mais que déjà la première approximation donne des ordres de grandeurs correctes. Il n'y a pas de difficulté pour calculer l'approximation suivante, en introduisant dans (6,6) les valeurs de $\mathbf{y}(z)$ et de $\mathbf{y}'(z)$ calculées à l'aide de la deuxième approximation. Les valeurs de $\mathbf{y}(z)$ calculées ainsi se placeraient évidemment entre les valeurs de la première et celles de la deuxième approximation et plus près de celles-ci que de celles-là. Toutefois, nous pensons que la précision obtenue serait illusoire à cause du terme :

$$\frac{k_2\mathbf{y}'(z)}{\rho_1 + k_2\mathbf{y}(z)}\, z^2 \left(\frac{v'}{v}\right)^2$$

que nous avons négligé en passant de l'équation (6,4) à l'équation (6,6).

Pour juger de l'importance de l'erreur commise en faisant cette approximation, nous avons porté dans la figure 8 les valeurs relatives des différents termes de l'équation (6,4) par rapport au terme positif dominant $z\left(\frac{v''}{v}\right)$. Nous voyons qu'effectivement le terme négligé ne représente jamais plus de 3% et, en général, moins de 1 % du terme principal. Ceci justifie donc *a posteriori* l'approximation faite, mais montre aussi qu'il est vain de chercher à calculer, par ce procédé, les concentrations du produit intermédiaire à mieux que 1 % de leur valeur. La figure 9 montre les % de conversion (F/B_0 %) calculés à l'aide de la première et de la seconde approximation. On voit que l'écart entre F_t ($\tau \to \infty$) et 50 %, qui était de 14,5 B_0 % en première approximation, devient négligeable en seconde approximation.

(*) Pour calculer la concentration des produits de réaction F' et F'' en fonction du temps propre $\tau = \rho_1 t$, il est nécessaire de passer comme variable indépendante de z à τ. A partir de la définition de z et de l'égalité $\rho_1 = \rho_2$, il vient :

$$z = \exp\left(-\rho_1 \int \left[1 + \frac{y(z)}{B_0}\right] dt\right)$$

et en logarithmant, différentiant et réarrangeant les termes :

$$\frac{d \ln z}{1 + \frac{y(z)}{B_0}} = -\rho_1\, dt$$

où $y(z)$ n'est connue que numériquement. La solution approchée, permettant un calcul numérique facile, peut être trouvée si l'on considère que $1 + \frac{y(z)}{B_0}$ ne varie que peu avec z. En introduisant $\bar{y}_i(z) = \frac{1}{2}[y(z_i) + y(z_{i+1})]$, on peut écrire alors, si z_i et z_{i+1} sont suffisamment proches :

$$\frac{1}{1 + \frac{\bar{y}_i(z)}{B_0}} \int_{z_i}^{z_{i+1}} d\ln z = -\rho_1 (t_{i+1} - t_i)$$

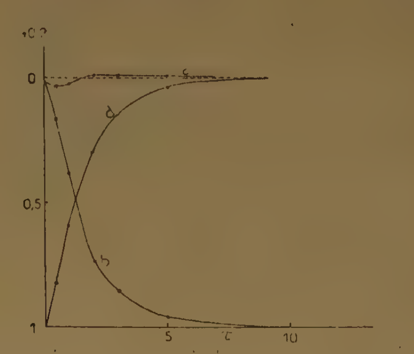


Fig. 8. — Importance relative des différents termes de l'équation différentielle complète (équation 6,4) par rapport au terme dominant $z\left(\frac{v''}{v}\right)$; en fonction du temps réduit τ : (*b*) terme en $\left(\frac{v'}{v}\right)$; (*c*) terme en $\left(\frac{v'}{v}\right)^2$; (*d*) terme indépendant de v et de ses dérivées.

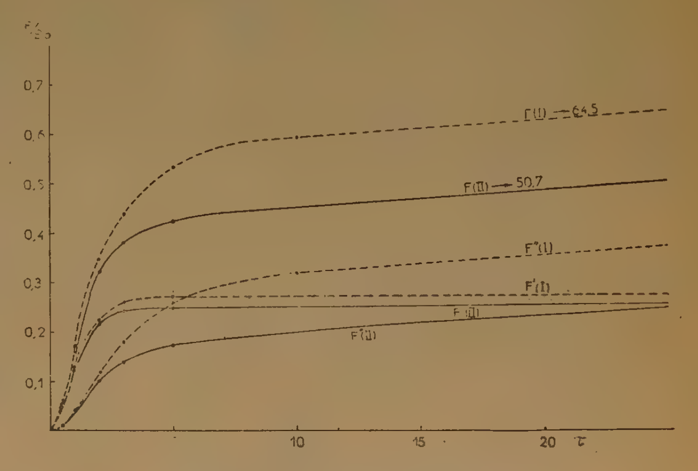


Fig. 9. — Concentrations relatives des produits finaux F', F'' et F = F' + F'', en fonction du temps réduit τ, pour $\beta = \delta = 1$, calculées à l'aide de la 1re (I) et de la 2e approximation.

7. Conclusion.

Nous pouvons donc conclure que les formules développées dans ce mémoire permettent de traiter le système des trois réactions :

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \qquad (I)$$

$$B + C \xrightarrow{k_2} F' \qquad (II)$$

$$C + C \xrightarrow{k_3} F'' \qquad (III)$$

dans le cas où A est présent en grand excès, quelles que soient les valeurs relatives des trois vitesses.

1) $k_2B_0 \sim k_3B_0 \gg k_1A_0$, l'état quasi-stationnaire sera réalisé et la réaction sera du premier ordre en B (équation 1,5), le mécanisme (II) prédominant sur le mécanisme (III).

2) $k_2B_0 \sim k_1A_0 \gg k_3B_0$, il n'y aura pas d'état quasi-stationnaire et la réaction ne se fera pas jusqu'au bout. L'allure de la réaction va dépendre du paramètre $\beta = \frac{k_2B_0}{k_1A_0}$ et pourra être représentée en fonction du temps réduit $\theta = k_2B_0t$ à l'aide des équations (2,8 *b*) et (2,9 *b*).

3) $k_3B_0 \sim k_1A_0 \gg k_2B_0$. Dans ce cas, il n'y a pas non plus d'état quasi-stationnaire, mais la réaction progresse jusqu'au bout. Elle dépend du paramètre $\delta = \frac{k_3B_0}{k_1A_0}$ et peut être représentée en fonction du temps réduit $\tau = k_1A_0t$, à l'aide des équations (3,15) et (3,16).

4) $k_3B_0 \sim k_2B_0 < k_1A_0$. Il n'y a pas d'état quasi-stationnaire et la réaction progresse jusqu'au bout. Elle peut être décrite d'une manière satisfaisante à l'aide de deux paramètres $\alpha = \frac{k_3B_0}{k_2B_0}$ et $\beta = \frac{k_2B_0}{k_1A_0}$ et en fonction d'un temps réduit $\tau = \rho_1t$ par des formules de première approximation (5,13) et (5,14).

5) $k_3B_0 \sim k_2B_0 \sim k_1A_0$; la réaction peut être décrite à l'aide des mêmes paramètres que dans le cas précédent, mais il est nécessaire de recourir à la deuxième approximation en se servant des équations (5,13) et (5,14) dans lesquelles on substitue α et γ tirée de (6,7) et (6,8).

6) Enfin, si $k_1A_0 \gg k_3B_0 \sim k_2B_0$, le produit B sera immédiatement converti en C qui disparaîtra donc par la réaction (III), de second ordre par rapport à C (ou B).

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Bodenstein. — *Z. Physikal Chemie*, 1913, **85**, 329.

(2) J. A. Christiansen. — *Z. Physikal Chemie*, 1935, **1328**, 303.

(3) S. Benson. — *J. Chem. Phys.* (sous presse).

(4) A. Skrabal. — *Ann. Physik*, 1927, **82**, 138 ; *Z. Elektrochimie* 1936, **42**, 228.

(5) R. Wegscheider. — *Z. Physikal Chemie*, 1902, **39**, 266 ; *Monatshefte Chem.*, 1929, **51**, 285.

(6) C. G. Whaley et J. Watson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2299 ; *Proc. Roy. Soc. A.*, 1949, **199**, 499.

(7) E. Bauer et M. Magat. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 841.

(8) On trouvera les valeurs numériques nécessaires des fonctions de Bessel de deuxième espèce dans le domaine qui intéresse dans *Watson's Bessel Functions*.

(9) W. J. Archibald. — *Phil. Mag.*, 1938 (7), **26**, 419.

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES BENZAZULÈNES

par G. BERTHIER, B. PULLMAN et Mme J. BAUDET
(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris Ve)

Manuscrit reçu le 12-2-53

RÉSUMÉ

La structure électronique des benzazulènes, récemment synthétisés, est étudiée par la méthode des orbitales moléculaires et les résultats sont utilisés pour l'interprétation de leurs propriétés spectroscopiques et basiques. L'introduction des variations dans les valeurs des intégrales coulombiennes des carbones est nécessaire pour expliquer l'effet hypsochrome naturel observé lors du passage de l'azulène au benz-5-6-azulène. Les auteurs expliquent également la couleur rouge d'un aza-benzazulène et le déplacement bathochrome observé lors de l'hydrogénation partielle du benz-5-6-azulène.

Parmi les nombreux dérivés de l'azulène connus à l'heure actuelle, les benzazulènes dont la synthèse récente est due aux travaux de Plattner et coll. (1), Treibs et coll. (2) et Nunn et Rapson (3), méritent une attention particulière car ces composés aromatiques non benzénoïdes sont des isomères des molécules classiques de l'anthracène et du phénanthrène. D'une manière générale, l'examen de leurs propriétés physico-chimiques étudiées jusqu'ici (spectre d'absorption, basicité) montre que l'adjonction d'un cycle benzénique n'altère pas les caractéristiques essentielles du noyau azulénique, si bien que les benzazulènes présentent par rapport à leurs isomères benzéniques les mêmes différences que l'azulène lui-même par rapport au naphtalène. Du point de vue théorique, on sait maintenant que les propriétés remarquables de l'azulène : couleur, existence d'un moment dipolaire, basicité et réactivité, sont en liaison étroite avec la présence dans ce composé de cycles impairs qui créent pour les électrons π des conditions de conjugaison très différentes de celles offertes par les noyaux benzéniques (4), et il n'est pas douteux que les mêmes particularités structurales se retrouvent dans les benzazulènes. Ainsi, le remplacement des cycles hexagonaux du naphtalène ou de ses dérivés par les cycles impairs du noyau azulénique, tout en maintenant une certaine correspondance entre la position des bandes d'absorption de ces deux classes de composés, entraîne un déplacement général du spectre vers le visible, d'où la couleur bleue ou verte de ces corps (5). De même, la basicité marquée des azulènes traduit la faible dépense d'énergie nécessitée par la fixation d'un proton sur la position 1 du noyau azulénique, dont il n'existe pas l'équivalent dans leurs isomères benzéniques (6).

Cependant, quand on examine dans le détail les données expérimentales relatives aux benzazulènes, on s'aperçoit que les propriétés des composés de la série azulénique ne sont pas la simple transposition de celles des composés de la série benzénique, et qu'en particulier l'évolution de ces propriétés y est beaucoup plus compliquée et même quelquefois opposée à l'évolution observée en série purement benzénique. Dans le cas du spectre d'absorption par exemple, alors que l'accolement d'un noyau benzénique au naphtalène produit un effet bathochrome dans l'anthracène et le phénanthrène, on observe bien dans le benz-1-2-azulène un effet bathochrome par rapport à l'azulène, mais un effet hypsochrome a lieu dans le benz-5-6-azulène (1). Un autre exemple d'une opposition entre ces deux séries d'hydrocarbures concerne leur caractère basique : celui-ci diminue quand on passe de l'azulène aux benzazulènes, tandis qu'il croît avec l'annellation dans les composés benzéniques. L'évolution des différentes propriétés physico-chimiques présente donc dans la série azulénique un certain nombre de particularités, dont l'interprétation nécessitait une étude théorique explicite de la structure électronique des benzazulènes.



L'azulène.

Structure électronique des benzazulènes.

Nous nous sommes proposés tout d'abord de déterminer les caractéristiques essentielles de la conjugaison des électrons π dans les benzazulènes en employant la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation la plus simple (même intégrale d'échange sur toutes les liaisons C-C, même

intégrale coulombienne sur tous les atomes de C), qui est celle utilisée en général dans l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Compte tenu des difficultés particulières aux hydrocarbures non benzénoïdes, cette approximation fournit la plupart du temps des résultats permettant une interprétation sinon quantitative, du moins qualitative des faits expérimentaux (7). Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont contenus dans les tableaux I et II et les figures 1 et 2.

Tableau I

Energies des orbitales moléculaires

Composé	Azulène	Benz-1.2 azulène	Benz-5.6 azulène	Benz-4.5 azulène	« Isobenzazulène »
orbitales antiliantes		— 5,1507	— 5,2035	— 5,4835	A — 5,6117
		— 4,3156	— 4,3897	— 4,0887	S — 3,3999
	A — 4,4003	— 3,2623	— 2,9070	— 2,8118	A — 3,0008
	S — 3,5089	— 1,9724	— 2,1226	— 2,3119	S — 2,9064
	S — 2,5566	— 1,4163	— 1,6085	— 1,4241	S — 1,3333
	A — 0,9045	— 0,8017	— 0,7811	— 0,9875	A — 0,7914
	S — 0,4449	— 0,4302	— 0,3437	— 0,2794	S — 0,2277
$m = \dfrac{E - \alpha}{\gamma}$					
orbitales liantes	A 0,4264	0,2992	0,3817	0,4376	A 0,2448
	S 0,7260	0,6954	0,6793	0,5997	S 0,6943
	A 1,0125	0,8716	0,8000	0,8698	A 0,8000
	S 1,1689	1,0347	1,0036	0,9440	A 1,0641
	S 1,4645	1,0949	1,0895	1,1403	S 1,0782
		1,2896	1,3636	1,3274	S 1,3333
		1,5238	1,4984	1,5112	S 1,5079

Tableau II

	Azulène	Benz-1-2 azulène	Benz-5.6 azulène	Benz 4-5 azulène	« Isobenzazulène »
R (*a*)	1,5966	2,4123	2,4319	2,4598	2,2453
$N \rightarrow V_1$ (*b*)	0,8713	0,7294	0,7254	0,7169	0,4724

(*a*) Energies de résonance en unités γ (S = 0,25).
(*b*) Energies de la transition $N \rightarrow V_1$ en γ.

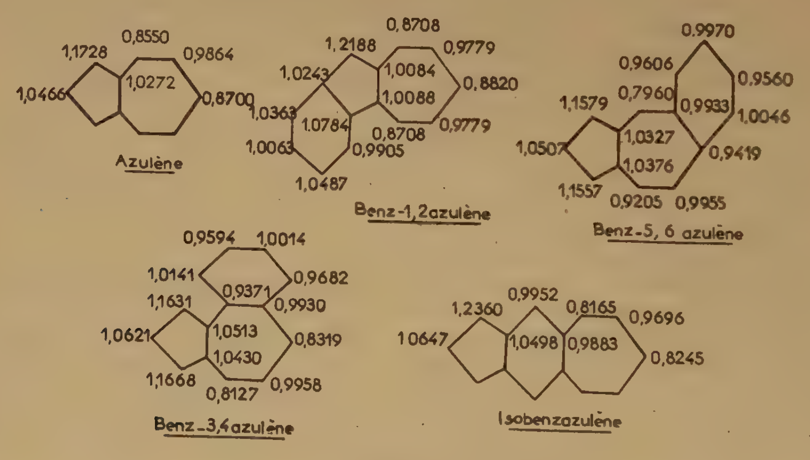


Fig.1, CHARGES ELECTRIQUES

Nous y avons ajouté à titre de complément les données relatives à l'azulène lui-même, ainsi qu'au dehydroindenocycloheptatriène qu'on peut considérer comme un « isobenzazulène » [8].

Fig. 2 INDICES de LIAISON MOBILE

L'examen des diagrammes précédents montre que les caractéristiques du noyau azulénique se conservent sans grandes modifications dans les benzazulènes. Comme dans l'azulène, le cycle heptagonal est déchargé au profit du cycle pentagonal, encore que l'adjonction d'un noyau benzénique produise dans les benz-1-2 et benz-5-6 azulènes une diminution du transfert global des charges. Bien qu'il s'agisse là d'un phénomène assez fréquent dans les hydrocarbures non benzénoïdes, on doit noter que ce nivellement des charges n'est pas absolu, contrairement à une assertion prématurée de Brown [9], car le sommet 1 qui est la position la plus chargée dans l'azulène, acquiert une charge encore plus grande dans le benz-1-2-azulène, et le sommet 4 qui est la position la plus déchargée subit une perte de charge encore plus importante dans le benz-5-6-azulène.

Si l'on compare les énergies de résonance du tableau II avec celles des composés benzéniques (naphtalène 1,86 γ, anthracène 2,61 γ, phénanthrène 2,74 γ), on constate que l'annellation produit en série azulénique une variation d'énergie du même ordre de grandeur qu'en série benzénique (0,8 γ par cycle hexagonal supplémentaire). Comme l'énergie de résonance de l'azulène est initialement inférieure à celle du naphtalène, la stabilité thermodynamique des composés azuléniques reste toujours plus faible que celle de leurs isomères benzéniques, et l'on sait qu'effectivement les azulènes se transforment en leurs isomères par chauffage vers 300° [10]. De ce point de vue, le benz-4-5-azulène pose un problème particulier, du fait qu'il n'a pu être isolé de ses complexes moléculaires (avec le trinitrobenzène ou le trinitrotoluène) sans transformations profondes [3]. Les données du tableau II indiquent que cette instabilité du benz-4-5-azulène n'est pas liée à la valeur de son énergie de résonance, mais peut-être à des facteurs stéréochimiques entraînant un réarrangement instantané en dérivé phénanthrénique, comme semble le suggérer une synthèse infructueuse de Nunn [11]. Une observation analogue peut être faite à propos de l'isobenzazulène, dont la tentative de synthèse n'a également pas réussi [8]. Remarquons que la différence d'énergie entre l'isobenzazulène et l'anthracène est double de la différence d'énergie entre l'azulène et le naphtalène [8a].

L'interprétation des spectres d'absorption des benzazulènes à l'aide des résultats précédents semble beaucoup plus difficile, car ils indiquent dans tous les cas une diminution de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ avec l'accolement du noyau benzénique supplémentaire. Il devrait donc y avoir un déplacement bathochrome de la première bande d'absorption quand on passe de l'azulène aux benzazulènes, comme dans la série de leurs isomères benzéniques, alors que l'expérience révèle seulement un déplacement bathochrome dans le benz-1-2-azulène, et un déplacement hypsochrome dans le benz-5-6-azulène (le spectre du benz-4-5-azulène n'a pu être étudié en raison de l'instabilité de ce corps). L'existence d'une contradiction aussi manifeste mérite donc une analyse plus détaillée, tant du point de vue des facteurs qui peuvent commander la production d'un

effet hypsochrome dans les hydrocarbures aromatiques, que des approximations de calcul introduites dans l'application de la méthode des orbitales moléculaires aux benzazulènes.

La transition $N \rightarrow V_1$ dans les benzazulènes.

Il est maintenant établi que l'augmentation du nombre des atomes formant un système conjugué provoque dans certains cas assez exceptionnels une augmentation de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$, donc un déplacement hypsochrome de la première bande d'absorption. Un grand intérêt s'attache à l'étude de ce phénomène, car l'effet inverse, dont les exemples sont beaucoup plus fréquents, a longtemps été considéré comme absolument général, tant que l'apport d'atomes supplémentaires n'altère pas la planéité de la molécule. Dans ces conditions, on peut parler d'effet hypsochrome *naturel*, c'est-à-dire d'un déplacement hypsochrome du spectre, dû non à l'influence de facteurs stériques accidentels, mais aux modalités même de la conjugaison dans les composés envisagés ([12]). On sait que la série azulénique est particulièrement riche en effets de cette sorte : ainsi, contrairement à ce qui se passe dans les composés benzéniques, la fixation d'un *méthyle* ou d'un *phényle* sur certaines positions de l'azulène, produit un déplacement hypsochrome du spectre, dont la théorie rend compte grâce aux particularités de la structure électronique des cycles impairs formant l'azulène ([13], [14]). Dans le cas où l'agrandissement des dimensions du système conjugué s'effectue par l'accolement à une molécule donnée de noyaux benzéniques supplémentaires, on a pu mettre en évidence des effets hypsochromes naturels aussi bien dans les hydrocarbures purement benzéniques que dans les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes ; en général, l'effet résulte du remplacement d'une liaison π fortement localisée dans un noyau aromatique par un noyau benzénique et peut s'interpréter *formellement* par le « pouvoir de conjugaison » plus faible que possède le noyau benzénique par rapport à la double liaison : c'est le cas, par exemple, de la liaison mésophénanthrénique des hydrocarbures benzéniques condensés, ou des liaisons « doubles » fulvéniques, auxquelles correspondent les effets hypsochromes bien connus : phénanthrène - triphénylène, ou fulvène - benzofulvène - dibenzofulvène. Les benzazulènes fournissent le premier exemple d'un effet hypsochrome d'une autre nature, du fait qu'il n'existe dans l'azulène aucune fixation appréciable des liaisons mobiles permettant de les considérer comme dérivant d'une substitution sur une liaison double. On comprend dès lors que les approximations de calcul utilisées avec succès dans l'interprétation théorique des effets hypsochromes précédents, ne suffisent plus dans le cas du benz-5-6-azulène.

Si l'on remarque que la fixation des liaisons dans le noyau azulénique est même inférieure à celle présentée par le noyau naphtalénique, on est conduit à penser que l'impuissance des résultats théoriques précédents à rendre compte de l'effet hypsochrome observé expérimentalement dans le benz-5-6-azulène, n'est pas due aux approximations consistant à caractériser toutes les liaisons par la même intégrale d'échange. En fait, la seule différence vraiment importante entre les azulènes et leurs isomères benzéniques, est l'existence dans les premiers d'un transfert intramoléculaire de charges, qui détruit l'identité des caractéristiques attribuées à tous les atomes d'un même système dans les applications habituelles de la méthode des orbitales moléculaires aux hydrocarbures aromatiques. La même insuffisance de l'approximation classique à traduire complètement la réalité expérimentale, se retrouvait dans l'étude des phénylazulènes ([14]). Le procédé utilisé pour perfectionner les calculs relatifs aux hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes consiste à supposer que l'intégrale coulombienne α_i du premier carbone est fonction de la charge nette $\Delta q_i = 1 - q_i$ qu'il porte ; on pose en général :

$$\alpha_i = \alpha_o + \delta_i \beta$$

avec :

$$\delta_i = k \Delta q_i$$

k étant un coefficient de proportionnalité choisi de manière à obtenir une répartition de charges électriques satisfaisantes. Etant donnée la nature quelque peu arbitraire du procédé, nous n'avons pas cherché à effectuer le cycle complet des itérations, mais, comme dans le cas des phénylazulènes, nous nous sommes bornés à un calcul de perturbations sur les niveaux d'énergie correspondant à la transition $N \rightarrow V_1$ dans l'approximation $k = 0$. Le tableau III contient les résultats ainsi obtenus pour $k = 3$, qui s'est avéré la valeur la meilleure dans le cas des phénylazulènes ; les fréquences théoriques qui y sont indiquées ont été calculées de manière à ce que la valeur choisie pour γ permette de reproduire la fréquence d'absorption observée expérimentalement dans l'azulène.

On constate que la méthode des orbitales moléculaires traduit de façon correcte les effets contradictoires produits par la fixation d'un noyau benzénique le long des liaisons 1.2 et 5.6 de l'azulène, à condition de tenir compte explicitement des variations d'intégrale coulombienne résultant du caractère non benzénoïde des composés azuléniques.

Il est intéressant de noter ici qu'on peut trouver parmi les dérivés de l'azulène un exemple du phéno-

TABLEAU III

	N (1)	V (2)	N → V_1 (3)	ν theor. (4)	ν exp. (4)
Azulène	0,1717	— 0,1527	0,3244	(14350)	14350
Benz-1-2 azulène	0,0900	— 0,1995	0,2895	12800	12700
Benz-5-6 azulène	0,1997	— 0,1325	0,3323	14700	14700
Aza-3 benz-1-2 azulène	0,3548	— 0,1305	0,4853	21500	20000

(1) Energie de l'orbitale la plus haute occupée (en γ).
(2) Energie de l'orbitale libre la plus basse (en γ).
(3) Energie de la transition N → V_1 (en γ).
(4) Fréquence en cm^{-1}.

mène complémentaire correspondant aux effets hypsochromes précédents : si l'on hydrogène partiellement un système conjugué, on observe en général un déplacement hypsochrome du spectre d'absorption, puisque l'opération revient à diminuer le nombre des atomes participant à la conjugaison ; mais si l'hydrogénation porte sur un noyau benzénique appartenant à une molécule qui manifeste déjà un effet hypsochrome par rapport à son homologue inférieur, on doit observer au contraire un déplacement bathochrome, puisqu'on reconstitue ainsi — à un cycle saturé près — le squelette de ce dernier. C'est le cas du 5.6 tétraméthylène-azulène, qui présente un effet bathochrome par rapport au benz-5-6 azulène et se comporte comme un dialcoylazulène [1].

effet hypsochrome → effet bathochrome →

CH_2 CH_2 CH_2 CH_2

Il existe en série azulénique d'autres exemples d'effets hypsochromes sans correspondants dans les composés purement benzéniques. Ainsi, le remplacement du groupement CH formant la position 3 du benz-1-2-azulène par un azote fait rétrograder le spectre d'absorption de ce composé du vert au rouge [15], alors qu'on observe plutôt un léger effet inverse dans les composés benzéniques. Dans la méthode des orbitales moléculaires, l'effet produit sur les niveaux d'énergie d'un hydrocarbure par l'introduction d'un azote nucléaire équivaut en gros à une perturbation du premier ordre provenant de la variation $\delta \times \beta$ de l'intégrale coulombienne affectée à la position sur laquelle on effectue la substitution. Il est facile de voir que l'effet de l'azote repousse tous les niveaux vers les énergies négatives, δ étant positif pour N ; mais tandis que dans les hydrocarbures benzéniques l'abaissement de la plus basse orbitale libre, un peu plus prononcé que celui de la plus haute orbitale occupée, entraîne toujours une diminution de l'énergie de la transition N → V_1, il est possible d'obtenir dans les hydrocarbures aromatiques à cycles impairs, selon la position considérée, soit une diminution, soit une augmentation de celle-ci, d'où possibilité d'effets hypsochromes aussi bien que bathochromes. Nous avons indiqué à la fin du tableau III les niveaux d'énergie qu'on calcule de cette façon pour l'azabenzazulène en prenant $\delta = 0{,}5$; on voit qu'ils sont en excellent accord avec la couleur rouge de ce composé.

→ effet hypsochrome

vert N rouge

Basicité des azulènes.

Avec la couleur, la basicité constitue peut-être la propriété par laquelle les composés azuléniques se distinguent le plus de leurs isomères benzéniques. A la différence des composés benzéniques qui sont en général très peu basiques, les azulènes manifestent une basicité très marquée, qu'on met en évidence par exemple dans les expériences de partage entre acides minéraux et solvants organiques [16]. Récemment, HEILBRONNER et SIMONETTA ont interprété

cette différence de comportement par la facilité de fixation d'un proton H^+ sur la position 1 du noyau azulénique [6] :

$$\text{Azulène} + H^+ \rightleftharpoons [\text{Azulène-}H\,H]^+$$

Le sommet 1 étant considéré dans l'azulène comme le plus réactif à l'égard des substituants électrophiles, il doit donc y avoir un parallélisme entre la basicité et la réactivité, qui est effectivement plus prononcée dans l'azulène que dans le naphtalène [17]. Ces conclusions s'étendent sans difficultés aux benzazulènes et à leurs isomères.

Cependant à l'intérieur de la série azulénique, l'évolution de la basicité n'est pas la même qu'en série benzénique : bien que des données expérimentales précises manquent, il semble probable, en effet, que les propriétés basiques s'accentuent du naphtalène à l'anthracène ou au phénanthrène, alors qu'elles s'affaiblissent nettement de l'azulène au benz-1-2 et au benz-5-6-azulène [16].

Pour étudier le problème, on peut supposer que la basicité relative des azulènes est déterminée par l'énergie d'activation de la réaction indiquée et attribuer aux électrons π le rôle principal dans les variations de cette énergie à travers la série d'hydrocarbures considérés. La méthode des orbitales moléculaires offre deux procédés pour évaluer le sens de telles variations. Le premier revient à dire que le proton modifie seulement l'intégrale coulombienne de la position auprès de laquelle il s'approche sans interrompre la conjugaison ; on trouve alors qu'il s'y fixera d'autant plus facilement que la charge électrique q_i y est initialement plus grande. Le second consiste à supposer que le proton établit réellement un lien de covalence avec la position attaquée en utilisant deux des électrons π de l'hydrocarbure, qui se trouve ainsi amputé d'un atome conjugué ; la fixation du proton est alors d'autant plus facile que la perte d'énergie ΔW_i subie ainsi par le système d'électrons est faible.

Les résultats fournis par les deux procédés pour les différents benzazulènes et phénylazulènes connus sont résumés dans le tableau IV (seules les positions correspondant aux sommets 1 de l'azulène ont été considérées, en raison de la difficulté de fixation d'un proton ailleurs).

On voit que seule l'évolution des charges électriques est en accord avec les variations de basicité observées dans les azulènes ; l'inversion du benz-1-2-azulène s'explique vraisemblablement par la transformation d'une des positions 1 du noyau azulénique en carbone binucléaire, ce qui détruit la probabilité de fixation du proton sur cette position.

TABLEAU IV

Composés	n (1)	q_i	ΔW_i (2)	Exp.
Azulène	2	1,1728	1,3522	basicité décroissante ↓
Benz-1-2-azulène	1	1,2188	1,1518	
Phényl-2-azulène	2	1,1691	1,2945	
Benz-5-6-azulène	2	1,1579	1,3199	
		1,1557	1,3452	
Phényl-1-azulène	1	1,1566	1,3654	

(1) Nombre de positions 1 disponibles.
(2) En unités γ (S = 0,25).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pl. A. PLATTNER, A. FURST, J. CHOPIN et W. WINTELER. — *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 501.
Pl. A. PLATTNER, A. FURST et W. KELLER. — *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 2464.
(2) W. TREIBS. — *Ber.*, 1948, **81**, 38.
W. TREIBS et H. FROITZHEIM. — *Ann.*, 1949, **564**, 43.
(3) J. R. NUNN et W. S. RAPSON. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 825, 1051.
(4) Pour un exposé et des références, voir B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, chap. VII, VIII, X, Masson éd., Paris, 1952.
(5) D. E. MANN, J. R. PLATT et H. B. KLEVENS. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 481.
H. B. KLEVENS. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1063.
(6) Pl. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER et S. WEBER. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1036.
E. HEILBRONNER et M. SIMONETTA. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1049.
(7) Cf. référence 4, chap. IV et VII.
(8) Cf. A. P. CAMPBELL et S. N. SLATER. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4353.
(8 *a*) Voir aussi M. J. S. DEWAR. — *J. A. C. S.* 1952, **74**, 3345 (théorème 24).
(9) R. D. BROWN. — *Quat. Rev.*, 1952, **6**, 63.
(10) E. HEILBRONNER et K. WIELAND. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 947, et aussi référence 3.
(11) J. R. NUNN. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1352.
(12) A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Far. Soc. Disc.*, 1950, **9**, 46.
(13) B. PULLMAN M. MAYOT, et G. BERTHIER. — *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 257.
(14) B. PULLMAN, G. BERTHIER et J. BAUDET. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 188 et *J. Chimie Physique*, 1953, **50**, 69.
(15) W. TREIBS, H. M. BARCHET, G. BACH et W. KIRCHHOF. — *Ann.*, 1951, **574**, 54.
A. G. ANDERSON et J. TAZUMA. — *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 3455.
(16) Pl. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER et S. WEBER. — *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 574.
Pl. A. PLATTNER, A. FURST et W. KELLER. — *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 2464.
Pl. A. PLATTNER, A. FURST, M. GORDON et K. ZIMMERMANN. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 1910.
(17) A. G. ANDERSON et J. A. NELSON. — *J. A. C. S.*, 1950, **72**, 3824.

RADIOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE PAR RÉFLEXION ET AUTORADIOGRAPHIE COMBINÉES - APPLICATION A L'ÉTUDE DES MINERAIS RADIOACTIFS

par J. J. TRILLAT, Professeur à la Sorbonne et Mme L. TERTIAN, Ingénieur E.S.I.C.N.

Manuscrit reçu le 27-2-53

RÉSUMÉ

La combinaison de la méthode de radiographie électronique (émission superficielle d'électrons secondaires sous l'influence des rayons X) et d'autoradiographie permet de déterminer la répartition des éléments de numéros atomiques différents à la surface d'un échantillon poli de minerai radioactif et leur corrélation avec les zones de radioactivité.

I. PRINCIPES GÉNÉRAUX DES MÉTHODES UTILISÉES.

1. Radiographie électronique par réflexion.

Le principe de la radiographie électronique a été établi par J. J. Trillat en 1941 (voir [2], [3], [4], [5]) et cette méthode nouvelle a trouvé de nombreuses applications, notamment dans l'étude des alliages et des minerais ([6], [7], [8], [9]). On peut l'utiliser soit par réflexion, soit par transmission.

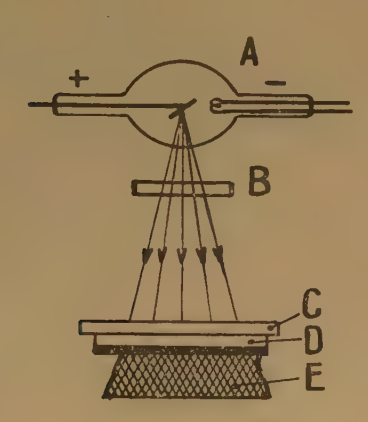


Fig. 1. — *Principe de la radiographie électronique.* A : tube à rayons X. B : filtres (Al, Cu). C : plaquette opaque à la lumière. D : film photographique. E : échantillon.

Rappelons rapidement que la radiographie électronique par réflexion — la seule envisagée ici — consiste à utiliser les électrons secondaires qui sont émis lorsque des rayons X durs (de l'ordre de 200 kV) frappent des éléments de numéros atomiques différents ; en effet, le nombre d'électrons émis étant sensiblement proportionnel au numéro atomique de l'élément irradié, il est possible, en impressionnant en retour une émulsion photographique peu sensible aux rayons X, de différencier, à la *surface* d'un minerai ou d'un alliage, des plages de constitution chimique différente. Toutefois, il est préférable que les éléments à différencier possèdent des numéros atomiques suffisamment éloignés.

La figure 1 représente le dispositif expérimental très simple mis en œuvre dans cette méthode.

2. Autoradiographie.

Le principe, également très simple, de l'autoradiographie consiste à impressionner une émulsion photographique convenable par les divers rayonnements corpusculaires (α et β) ou ondulatoires (rayons γ) émis par des éléments radioactifs naturels ou artificiels contenus dans un objet placé en contact avec elle. L'image obtenue après un temps de pose suffisant permet de localiser les constituants radioactifs et d'apprécier l'activité radioactive de régions correspondant à des densités photographiques différentes. Cette méthode, utilisée pour la première fois par Becquerel, est d'un emploi maintenant général dans l'étude de la répartition des indicateurs radioactifs.

3. Choix de l'émulsion photographique.

L'émulsion photographique doit être dans les deux cas sensible aux rayonnements corpusculaires et son grain doit permettre un agrandissement ultérieur de l'ordre d'une dizaine de diamètres. Nous avons obtenu de bons résultats, tant en radiographie

électronique qu'en autoradiographie, avec les films « Pathélith » orthochromatiques que nous employons déjà avec succès en diffraction et en microscopie électroniques et qui permettent un agrandissement de cinq à dix fois. Dans certains cas, notamment en radiographie électronique, on peut utiliser des émulsions minces à grain extrêmement fin du type Lippmann, qui permettent des agrandissements de plusieurs centaines de fois, mais les temps de pose augmentent alors de façon considérable. Pour l'autoradiographie, on peut aussi employer dans certains cas les plaques nucléaires, plaques spéciales à émulsions épaisses et à grain très serré, dont l'examen ultérieur au microscope permet de déceler les trajectoires individuelles des électrons ou des particules α et β ; l'emploi de ces plaques semble particulièrement intéressant dans le cas d'éléments peu radioactifs qui laissent sur la plaque un noircissement à peine visible à l'œil nu.

Notons enfin que d'une façon générale, pour une émulsion donnée (Pathélith, par exemple), les temps de pose que nécessite une radiographie électronique sont courts (de l'ordre de la minute), alors qu'une autoradiographie nécessite plusieurs heures et souvent plusieurs jours suivant l'activité.

4. Ce que l'on peut attendre de l'application des deux méthodes à un même échantillon.

La radiographie électronique par réflexion permet la localisation d'éléments de numéros atomiques différents, tandis que l'autoradiographie enregistre les variations locales de radioactivité. La comparaison des résultats obtenus par les deux procédés peut donc fournir des renseignements intéressants sur les relations existant entre la radioactivité et la nature des éléments superficiels constituant l'échantillon étudié. Une telle comparaison présente de l'intérêt non seulement dans le cas de minerais naturels, mais encore chaque fois que l'on pourra provoquer une radioactivité artificielle de certains constituants en soumettant par exemple l'échantillon à une irradiation par des neutrons ou des deutons. Il faut s'attendre, par contre, à ce que, dans certains cas, seule l'une des deux méthodes fournisse un résultat : un exemple intéressant nous a été fourni par les aciers spéciaux à faible teneur en Mn, As, P, B dans lesquels A. Kohn (1) a pu mettre en évidence la répartition de ces éléments en prenant des autoradiographies après formation artificielle dans la pile atomique d'un isotope radioactif. Nous avons tenté sans succès d'appliquer la méthode de radiographie électronique par réflexion à des aciers contenant de faibles teneurs de phosphore (0,14 %) d'arsenic (0,100 %) ou de bore (0,025 %) : dans ce cas, les éléments à déceler sont en trop faible quantité et leur présence est masquée par l'émission électronique prépondérante du fer.

II. ÉTUDE DE MINERAIS RADIOACTIFS NATURELS.

En radiographie électronique comme en autoradiographie, l'une des conditions primordiales pour obtenir une image correcte est d'assurer un contact aussi parfait que possible entre l'échantillon et l'émulsion photographique. Pour cela, il est nécessaire de faire apparaître sur le minerai une face plane soigneusement polie, ce qui présente quelque difficulté lorsque le minerai est friable.

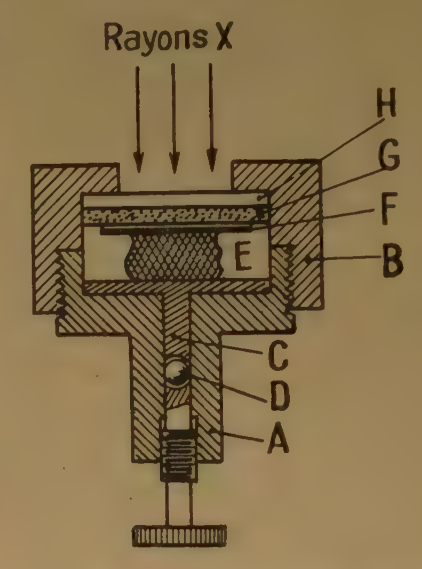


Fig. 2. — *Schéma de la presse utilisée en radiographie électronique.* A, B : corps de la presse et couvercle. C : piston. D : bille. E : échantillon. F : film photographique. G : rondelle de caoutchouc.

Comme le montre la figure 2, l'échantillon est disposé dans une petite presse en laiton, étanche à la lumière : le piston, qui peut monter doucement sans tourner, permet d'assurer un bon contact entre face polie et émulsion photographique.

Lorsqu'on procède à une radiographie électronique par réflexion, les rayons X parviennent à l'échantillon après avoir traversé le film photographique, qui est frappé *en retour* par les photoélectrons. Nous avons placé le dispositif à 25 cm du foyer d'un tube alimenté sous 200 kV avec un débit de 3 mA ; le rayonnement est filtré par 3 mm de Cu + 5 mm d'Al, de façon à éliminer la partie molle du spectre. Les temps de pose sont compris entre 1 et 2 minutes.

Pour les autoradiographies, les temps de pose étant beaucoup plus longs (26 jours par exemple

PECHBLENDE

(contenant oxydes d'uranium, galène et silice).

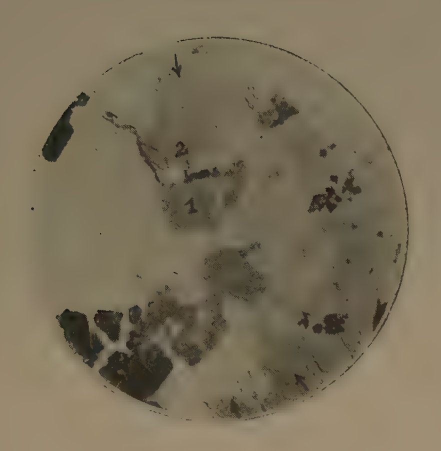


Fig. A_1 — Radiographie électronique ($\times$ 2,5).

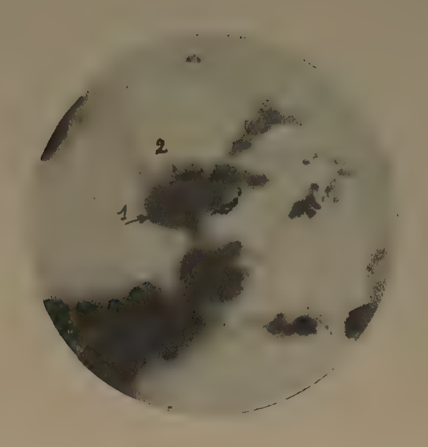


Fig. A_2 — Autoradiographie ($\times$ 2,5).

1,2 : plages de même densité électronique.

La plage 1 correspond à une zone radioactive.

La plage 2 correspond à une zone non radioactive.

PECHBLENDE DU CONGO BELGE

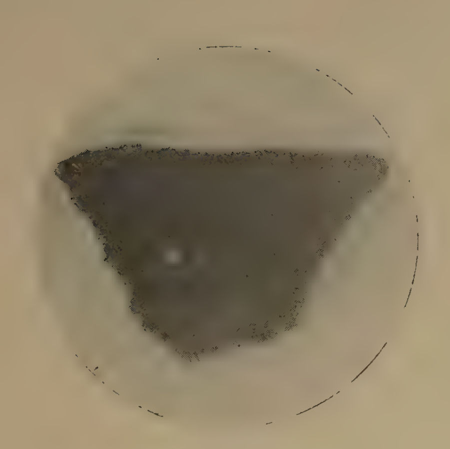


Fig. B_1 — Radiographie électronique ($\times$ 3).

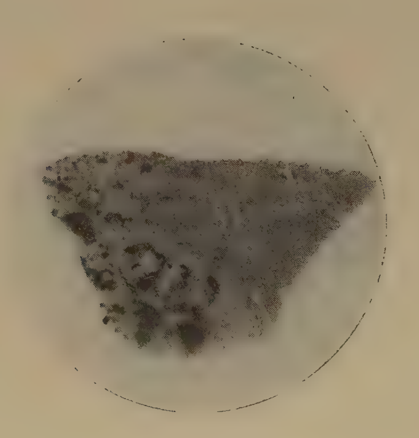
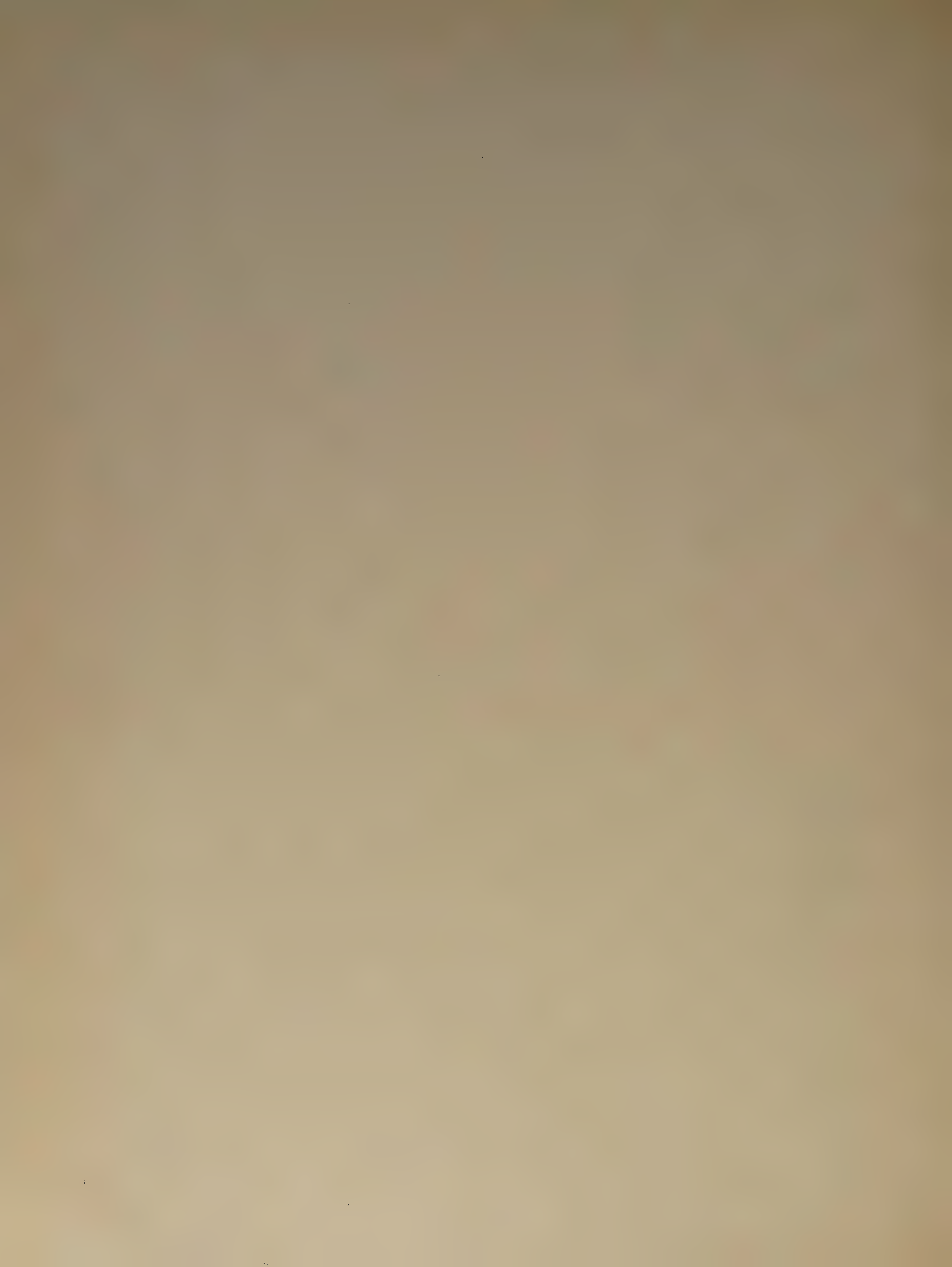


Fig. B_2 — Autoradiographie ($\times$ 3).



dans le cas de la monazite du Brésil), nous avons employé un appareil simple permettant l'examen simultané de trois minerais.

Notons enfin que, si le contact film-échantillon doit être très bon, la pression exercée sur l'émulsion ne doit pas être trop grande de façon à éviter une impression photographique par effet mécanique : c'est ainsi que la présence de fines aspérités ou d'arêtes dues à un polissage imparfait peuvent conduire à des conclusions erronées.

Résultats obtenus.

Nous ne donnerons ici pour simplifier que les résultats relatifs à deux minerais.

Les clichés reproduits sur les planches I et II représentent des agrandissements positifs des originaux.

Pour les radiographies électroniques, les régions les plus foncées correspondent aux numéros atomiques élevés (Ur, Th, Pb) et les plages claires aux éléments légers (Si) ; pour les autoradiographies, les noircissements les plus intenses correspondent aux régions les plus radioactives.

a) Les clichés A_1 et A_2 (planche I) ont été obtenus avec une pechblende contenant des oxydes d'uranium de la galène et de la silice. La radiographie électronique A_1, obtenue en deux minutes sur film Pathélith, montre, avec un grossissement de 2,5, la présence de zones caractérisées par des densités photographiques différentes ; les zones foncées correspondent aux régions les plus riches en uranium, les zones très claires aux régions ne comportant que des éléments légers (SiO_2). Les teintes grises intermédiaires proviennent des régions contenant de la galène ou de la galène plus ou moins mélangée aux oxydes d'uranium. Ce qui intervient, en effet, dans le noircissement photographique correspond à ce que l'on peut appeler la densité électronique superficielle moyenne. L'autoradiographie A_2 du même échantillon, obtenue en six jours sur le même type d'émulsion, représente, au même grossissement, la répartition des zones radioactives.

On remarque que certaines régions grises sur le cliché A_1, notées 1 et 2 ou signalées par des flèches, correspondent, sur le cliché A_2, soit à des zones radioactives, soit au contraire à des zones ne présentant pas d'activité.

b) Les clichés B_1 et B_2 (planche II) ont été obtenus avec une pechblende du Congo belge. On voit que si la radiographie électronique B_1 indique une émission d'électrons sensiblement homogène et donne peu de détails, l'autoradiographie B_2 montre, par contre, une émission particulièrement localisée en certaines régions dessinant les arborescences visibles à gauche du cliché.

Nous avons également étudié de cette façon de nombreux minerais ; les résultats en sont donnés dans une publication plus détaillée [10].

Ces résultats indiquent l'intérêt qu'il peut y avoir à comparer les renseignements donnés par les deux méthodes : ils se complètent en effet, à condition d'opérer sur des échantillons bien polis, et de tenir compte des précautions signalées plus haut. Remarquons que l'on observe presque toujours un certain flou sur les autoradiographies ; ce manque de netteté peut être dû à une émission corpusculaire provenant de couches sous-jacentes et on améliorerait sans doute la définition des zones radioactives en travaillant avec des lames minces d'épaisseur inférieure à 0,1 mm.

Notons enfin que la méthode de radiographie électronique, indépendante de la radioactivité, est d'un emploi plus général que l'autoradiographie ; par contre, il est des cas où l'autoradiographie donne seule de bons résultats.

Nous remercions pour terminer Mme JOLIOT-CURIE qui a bien voulu mettre à notre disposition la plupart des échantillons de minerais radioactifs, ainsi que Mlle ALBOUY qui nous a apporté une aide précieuse pour la technique d'autoradiographie.

Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S.
à Bellevue (Seine-et-Oise).

BIBLIOGRAPHIE

(1) KOHN (A.). — *Rev. Métall.* (1951), **48**, 219.
(2) TRILLAT (J. J.). — *C. R. Acad. Sc.* (1941), **213**, 833.
(3) TRILLAT (J. J.). — *C. R. Acad. Sc.* (1942), **214**, 164.
(4) TRILLAT (J. J.). — *C. R. Acad. Sc.* (1943), **216**, 179.
(5) TRILLAT (J. J.). — *C. R. Acad. Sc.* (1943), **216**, 683.
(6) TRILLAT (J. J.) et SAULNIER (A.). — *C. R. Acad. Sc.* (1945), **220**, 772.
(7) TRILLAT (J. J.) et LEGRAND (Ch.). — *C. R. Acad. Sc.* (1947), **224**, 1000.
(8) TRILLAT (J. J.). — *J. of. Appl. Phys.* (1948), **19**, 844.
(9) TRILLAT (J. J.). — *Rev. Métall.* (1949), **2**, 79.
(10) TRILLAT (J. J.) et TERTIAN (Mme L.). — *Journal des Recherches du C.N.R.S.* (1952), nº 20, p. 227.
TRILLAT (J. J.). — *C. R. Acad. Sc.* (1952), **235**, p. 1123.

THÉORIE ET OBSERVATIONS CONCERNANT LA CROISSANCE DES CRISTAUX DE SALOL

par S. AMELINCKX
Laboratoire de Cristallographie, Rozier, 6, Gand (Belgique)

Manuscrit reçu le 3-3-53

SOMMAIRE

La présence, sur des cristaux de salol, de dépressions en forme de spirales est signalée. On démontre que nous avons à faire ici à un phénomène qui résulte d'un mécanisme de croissance différent de celui préconisé par FRANK, mais qui est, comme ce dernier, la suite de la présence de dislocations dans le cristal.

Des stades successifs dans le développement en spirale sont visibles sur les films de la figure 1 et 2. De l'hypothèse faite, on déduit l'équation de la spirale qui est logarithmique. Différentes caractéristiques de la spirale sont ensuite dérivées. Des interactions entre spirales, causées par la présence de plusieurs dislocations, sont discutées et comparées aux observations.

Des indications concernant le mouvement de dislocation peuvent être déduites de nos observations. Des spirales sont trouvées sur des cristaux obtenus soit à partir d'une solution, soit à partir du salol fondu.

I. INTRODUCTION.

BURTON, CABRERA et FRANK ([1]) ont démontré qu'un cristal ne peut se développer dans un milieu liquide ou gazeux faiblement sursaturé que par la présence de dislocations en hélice émergeantes. FRANK ([2]) a prouvé que la croissance s'effectue, dans ce cas, par l'enroulement en spirale des arêtes exposées, résultantes des dislocations. Des collines vicinales, dont les gradins sont des plans en hélice, sont ainsi formées. Leur extension latérale est équivalente, dans le cas d'une spirale circulaire, à une rotation virtuelle de la spirale.

Lors d'observations concernant la cristallisation du salol (ester phénylique de l'acide salycilique), nous avons trouvé que ces cristaux, quand ils se forment dans des conditions appropriées, soit d'une solution, soit à partir du salol fondu, présentent des « dépressions » dont les gradins sont également des plans en hélice ([3]). Des observations analogues ont été signalées pour le thymol ([4]).

La théorie de FRANK ne prévoit pas ce mode de croissance. Nous avons déjà donné le résumé d'une théorie qui en fournit l'explication ([5]).

II. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

1. Mécanisme de croissance.

Quand on dissout le salol dans des solvants tels que le CS_2 ou CCl_4, qui ont une densité supérieure à celle de cette substance, la germination se fait spontanément à la surface de la solution lors de l'évaporation du dissolvant. Moins denses que la solution, les cristaux flottent à la surface de la solution durant leur croissance. Ils se développent d'abord sous forme de minces plaquettes, étendues suivant le plan $b(010)$, qui est un plan compact.

Seule, la périphérie de cette face est en contact avec la solution ; sa croissance n'est donc possible, si la sursaturation est suffisamment élevée, que par la formation de germes secondaires sur le bord extérieur en contact avec la solution.

Supposons maintenant qu'une dislocation en hélice émerge dans cette face en A à une distance d du bord ($d > l$), et que l'arête exposée, qui y est nécessairement associée est AB (fig. 16 *a*).

La croissance, amorcée en B, va se propager vers C, formant une bande étroite de largeur l. Quand ce front de croissance s'est suffisamment rapproché de C (fig. 16 *a*), il pourra longer l'autre arête du cristal, jusqu'en D (fig. 16, *b*). De cette façon, la couche de croissance va contourner le cristal, et pourrait revenir au-dessus de son point de départ si le cristal ne s'était étendu latéralement entre temps. Le bord intérieur d'une nouvelle spire sera, par conséquent, déplacé vers l'extérieur, par rapport à celui de la spire précédente. Comme le bord extérieur est également relevé, à chaque tour, d'une hauteur égale au vecteur de BURGERS de la dislocation présente, l'épaisseur de la partie extérieure du cristal augmentera progressivement (fig. 16, *c*). Par la combinaison de l'extension latérale, et de l'accroissement en épaisseur, une « dépression », présentant des gradins en hélice est formée (fig. 16, *d*).

A côté de cette différence dans la topographie résultante, une autre distinction existe entre le

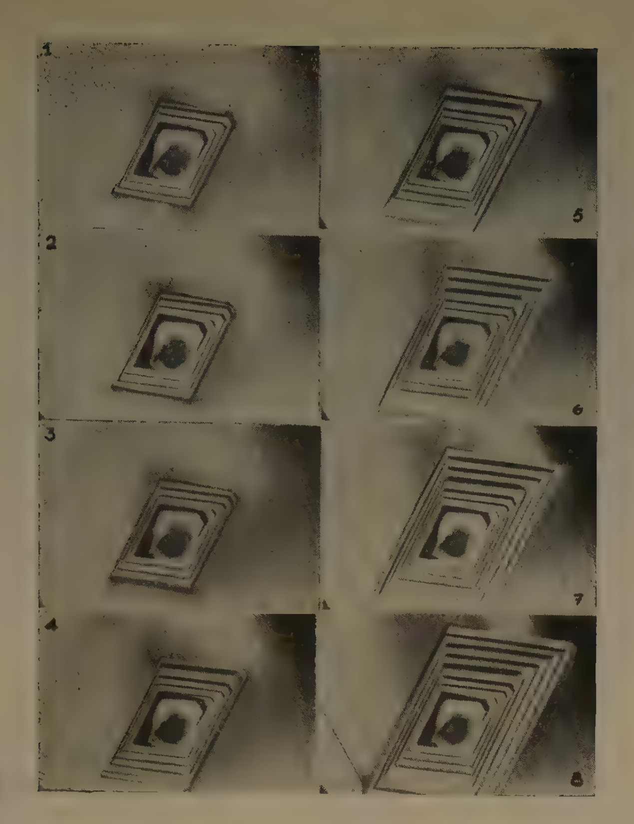


Fig. 1. (29 ×)



Fig. 2. (29 ×)

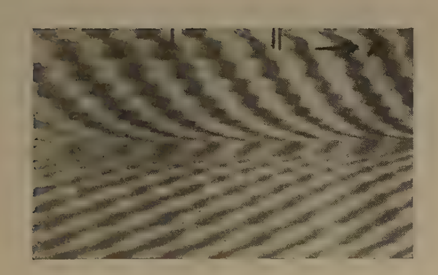


Fig. 3.

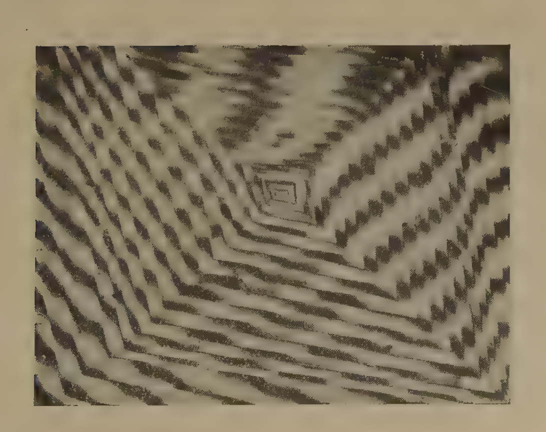


Fig. 4. (50 ×)

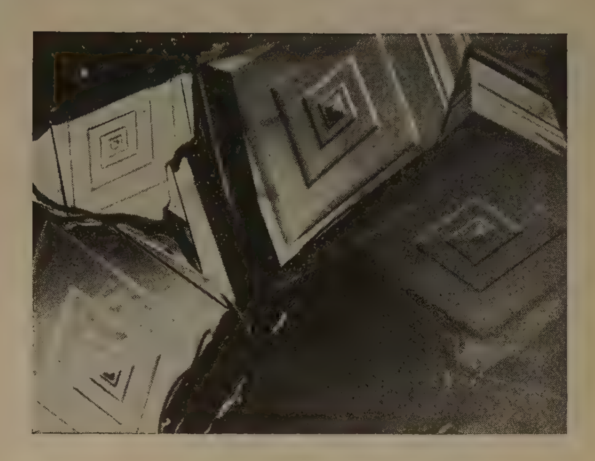


Fig. 5. (60 ×)



Fig. 6. (60 ×)

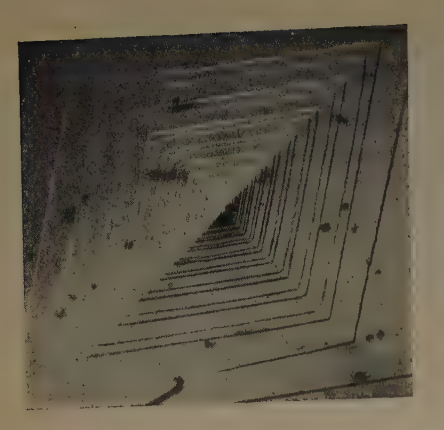
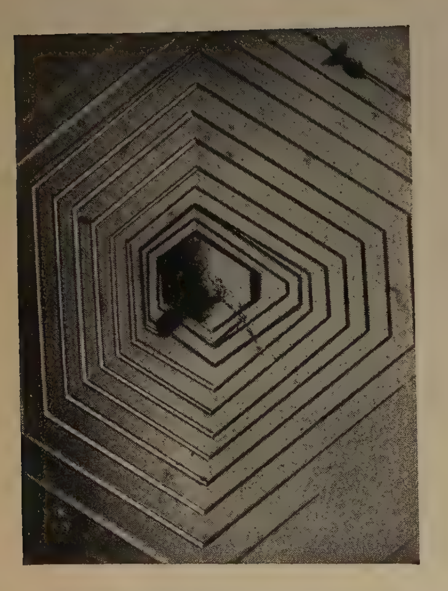

Fig. 7. (60 ×)


Fig. 8. (60 ×)


Fig. 9. (60 ×)


Fig. 10. (40 ×)

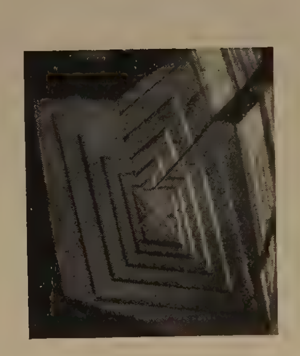
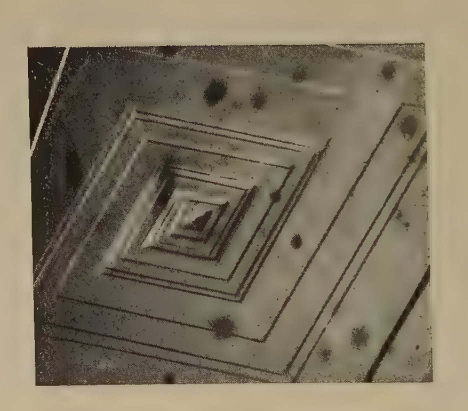
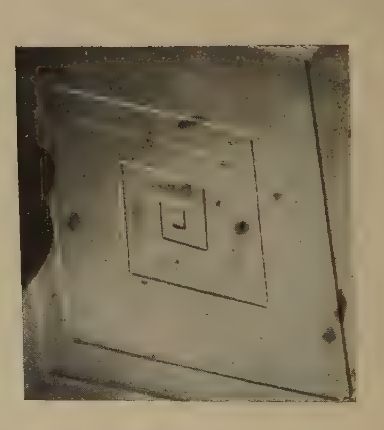

Fig 11. (40 ×)


Fig. 12. (50 ×)


Fig. 13. (60 ×)


Fig. 14. (70 ×)


Fig. 15. (60 ×)

mécanisme esquissé et celui de FRANK. En effet, quand un cristal croît suivant le mécanisme de FRANK, chaque partie du gradin en spirale absorbe de la matière. Dans le mécanisme préconisé ci-dessus, la partie centrale de la spirale ne bouge pas, la croissance est limitée à la spire extérieure.

Il va de soi qu'on doit s'attendre à ce que la face inférieure, qui est donc entièrement en contact avec la solution, montrera des spirales de FRANK.

Dans ce qui suit, nous nous occuperons exclusivement des dépressions en hélice, générées par le mécanisme décrit et nous ne traiterons donc pas des spirales de FRANK. Il est à prévoir que le mécanisme s'appliquera aussi au stade initial de la croissance de cristaux, qui sont plus denses que la solution, puisque la formation de germes primaires se fait surtout à la surface. Ces germes flottent en général pendant un certain temps par suite de la capillarité.

2. Equation de la spirale.

Supposons que le régime est stationnaire, donc que la sursaturation reste constante. Suivant le mécanisme décrit, nous avons affaire à un phénomène qui est fréquent dans la nature, notamment l'adjonction de couches autour d'un objet qui croît. Par analogie, on comprend que la spirale formée sera logarithmique.

On peut le montrer quasi-directement en schématisant le problème à l'extrême. Admettons pour cela que le cristal soit circulaire. Le problème se réduit, dans ce cas, à chercher le lieu décrit par un point qui se meut avec une vitesse constante V sur un cercle dont le rayon augmente linéairement avec le temps, donc avec une vitesse constante, v. Ceci donne l'équation différentielle :

$$\frac{1}{V}\, r\, d\theta = \frac{1}{v}\, dr \quad \text{d'où} \quad r = a \exp\left(\frac{v}{V}\theta\right)$$

a est le rayon du cercle correspondant à $\theta = 0$.

Nous allons maintenant traiter le problème de façon moins schématique et plus conforme à la réalité. Supposons que la face supérieure a la forme d'un carré de côté a. Considérons un point, qui part en A situé à une distance l de chaque bord. Ce point décrit, avec une vitesse V, une ligne ABCDE parallèle à la périphérie du carré, et à une distance l de la position qu'occupe cette périphérie au moment où le point commence à parcourir une partie rectiligne. Entre temps, le carré même croît latéralement avec une vitesse v. Calculons la distance entre deux spires successives de la spirale ainsi générée. Appelons t_1, t_2, t_3, t_4 ... t_n les intervalles de temps nécessaire pour parcourir les lignes AB, BC, CD, DE... On voit immédiatement qu'on a :

$$t_1 = (a - 2\,l)/(V - v)$$

$$t_2 = (a - 2\,l + vt_1)/(V - v) = (1 + k)t_1$$

$$t_3 = [a - 2\,l + v(t_1 + t_2)]/(V - v) = (1 + k)t_2$$

$$t_4 = \ldots = (1 + k)t_3$$

en posant :

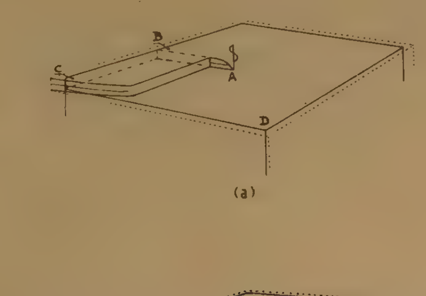
$$k = v/(V - v)$$

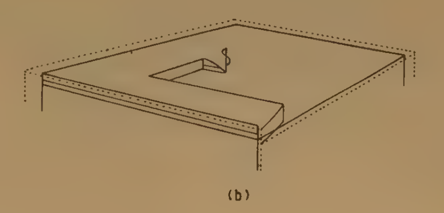
Nous obtenons donc la formule de récurrence suivante :

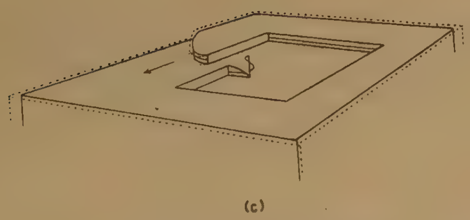
$$t_n = (k + 1)t_{n-1} = mt_{n-1} \quad \text{avec} \quad m = [1 - (v/V)]^{-1}$$

de sorte que :

$$t_n = m^{n-1}\, t_1$$







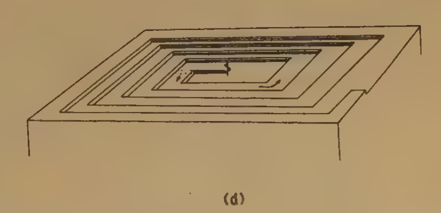


Fig. 16. — Schéma illustrant le mécanisme de croissance responsable de la formation de dépressions en spirale.

On en déduit immédiatement :

$$\Delta_1 = (t_1 + t_2 + t_3 + t_4)v = Mvt_1 = (a - 2l)kM \quad (1)$$

avec :

$$M = 1 + m + m^2 + m^3$$

Pour calculer la distance entre la seconde et la troisième spire, il suffit d'exprimer que tout se passe comme si on partait d'un cristal plus grand, de dimension $a + 2\Delta_1$. On trouve ainsi :

$$\Delta_2 = (a + 2\Delta_1 - 2l)kM = \Delta_1(1 + 2kM) \quad (2)$$

D'une façon générale :

$$\Delta_n = \Delta_{n-1}(1 + 2kM) = kM(a - 2l)(1 + 2kM)^{n-1} \quad (3)$$

Une relation, qui est susceptible d'être vérifiée par l'observation, et qui nous intéresse donc spécialement, est :

$$P(v/V) = \Delta_n/\Delta_{n-1} = 1 + 2kM \quad (4)$$

P est indépendant de a et de l, et ne dépend que de la valeur de v/V. Autrement dit, à sursaturation constante, le rapport des distances entre deux spires successives est constant. Cette propriété, caractéristique pour une spirale logarithmique, vérifie le résultat qualitatif trouvé plus haut, dans l'hypothèse du cristal circulaire.

Une autre relation susceptible de vérification expérimentale peut être déduite en calculant la distance du centre de la n^{me} spire, soit d_n. Quand n est suffisamment grand, et si k n'est pas trop petit, on trouve approximativement :

$$\Delta_n = 2kM\, d_n \quad (5)$$

L'espacement entre spires serait donc en première approximation proportionnel à la distance du centre de la spire considérée.

Le calcul effectué pour un cristal carré peut être généralisé immédiatement pour d'autres polygones. Les seules modifications à apporter sont les suivantes :

a) l doit être remplacé par $l\alpha$, où α est un facteur de correction, qui est de ½ pour un hexagone régulier, et cotg θ pour un losange dont l'angle aigu est θ. Puisque l n'intervient pas dans la valeur de P, cette expression est indépendante de la forme du cristal.

b) M devient $\sum_{i=0}^{n-1} m^i$, où n est le nombre de côtés du polygone, qui est supposé avoir des côtés égaux.

Pour un losange, qui correspond au cas qui nous occupe, la formule (3) est valable sans modification aucune.

Dans le calcul précédent, nous avons considéré l'extension latérale comme étant discontinue. Les distances entre spires ne sont que très peu influencées par cette simplification. En réalité, le mouvement le long d'une partie rectiligne de la périphérie et l'extension latérale ont lieu simultanément. Il est intéressant de noter que de ce fait la spirale sera tournée par rapport à la périphérie du cristal d'un angle :

$$\theta = \operatorname{arctg}(v/V) \simeq v/V \quad (6)$$

Cette relation permet la mesure du rapport v/V.

3. Mécanisme de croissance quand la dislocation se trouve près du bord ($d < l$).

Il est possible qu'au moment de sa formation, la dislocation se trouve à une distance $d < l$ du bord. Une spirale de FRANK tendra à se développer pendant l'intervalle $(l - d)/v$, durant lequel le point d'émer-

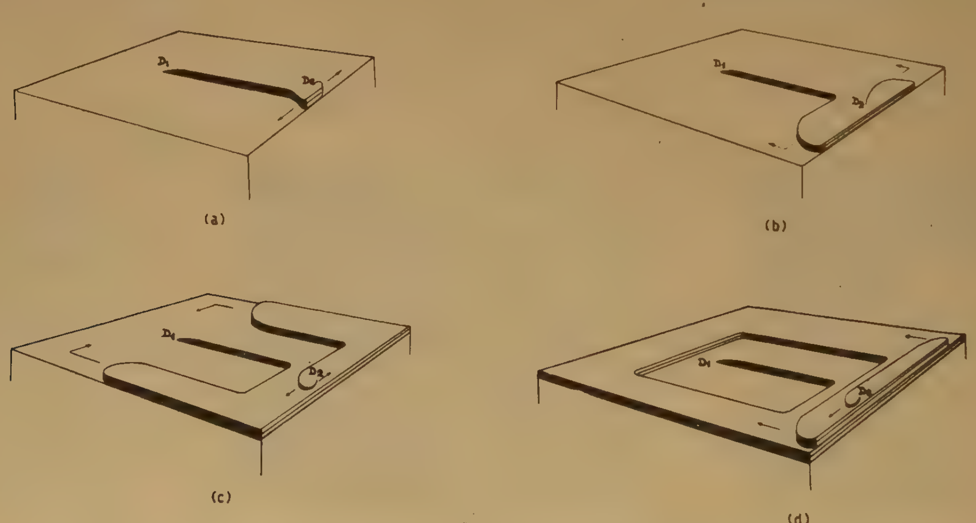


Fig. 17. — Mécanisme de croissance quand une dislocation émerge près du bord.

gence de la dislocation est en contact avec la solution. Comme la vitesse angulaire virtuelle de la spirale de Frank est approximativement $\omega = v_\infty/2\rho_c$, où v_∞ est la vitesse de croissance d'un front rectiligne et ρ_c le rayon du germe critique, un nombre de fronts de l'ordre de $v_\infty(l - d)/4\pi\rho_c v$ va se développer de chaque côté de la dislocation. Les couches étant de hauteur égale, elles vont se détruire à leur rencontre. De cette façon, un nombre *limité de circuits fermés* pourra être généré. Après $(l - d)/v$ secondes, d devient plus grand que l ; à partir de ce moment, le mécanisme décrit plus haut aura lieu, du moins si l'arête exposée, associée à la dislocation, se termine au bord du cristal. Un nombre illimité de spires pourra alors être généré (fig. 17).

4. Vitesse de croissance normale (v_n).

Par vitesse de croissance normale à la face, v_n (le long de la périphérie), nous entendons le nombre de couches qui passent par seconde en un point donné du bord, multiplié par leur épaisseur. Pour une spirale simple, correspondant à un vecteur de Burgers b, on a :

$$v_n = |\vec{b}|\ v/\Delta$$

Quand la sursaturation est constante, Δ augmente de façon exponentielle, la vitesse v_n diminue donc suivant la même loi, même en régime stationnaire.

Si plusieurs dislocations sont présentes, il faut prévoir des interactions entre les fronts de croissance. Il en résulte, comme dans le cas des spirales ordinaires qu'il faut remplacer b dans l'expression de v_n par un facteur A, que l'on pourrait appeler, par analogie, le coefficient d'activité du système. Pour une spirale simple, A est égal à b. Pour des groupes de spirales, A sera fonction du signe et de la force relative des différentes dislocations présentes et Δ sera la distance entre deux spires de la même spirale.

Les formes d'interaction des spirales considérées ici diffèrent de plusieurs points de vue, de celles existantes pour les spirales de Frank. Nous les discuterons systématiquement.

5. Interactions entre spirales.

A) Deux ou plusieurs spirales de même signe.

1. *Les spirales sont générées par des dislocations indépendantes.*

Admettons que deux dislocations, dont les gradins exposés sont respectivement AB et CD sont présentes. La croissance se fera suivant le schéma (fig. 18) : deux spirales parallèles se développent. La vitesse de croissance à la périphérie du cristal sera la somme des vitesses de croissance de chaque spirale considérée séparément : pour cela, nous les appellerons par la suite des « spirales coopérantes ». Contrairement à ce qui est le cas pour les spirales de Frank, aucune restriction n'existe ici quant à la distance qui doit séparer les dislocations pour qu'elles soient coopérantes. L'échange des centres ne se produit pas dans le cas envisagé ici. On a $A = b_1 + b_2$.

2. *Les dislocations assurant la croissance font partie d'un même système de dislocations.*

Comme dans le premier cas, il y a toujours coopération complète entre les deux spirales. Pendant la

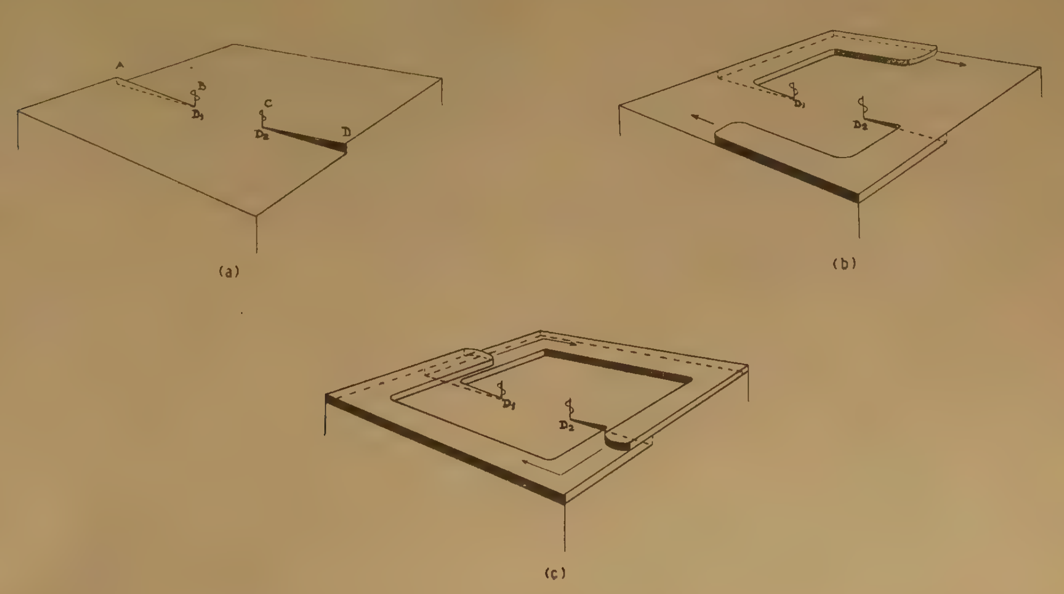


Fig. 18. — Interaction entre deux spirales générées par des dislocations de même signe.

croissance, la spirale extérieure (2) sera graduellement retardée par rapport à la spirale (1), puisqu'elle doit parcourir un chemin plus long.

L'espacement Δ_n^2 de la spirale extérieure sera de ce fait plus grand que l'espacement correspondant Δ_n^1 de la spirale intérieure.

B) Deux spirales de signe opposé.

1. *Aucun gradin ne se prolonge jusqu'à la périphérie.*

Il se peut que la disposition des dislocations est telle qu'aucun gradin ne se prolonge jusqu'à la périphérie du cristal. Ceci peut notamment être le cas quand on a affaire à une région de glissement limité, qui peut, par exemple, être formée par un générateur de Frank et Read. Dans ce dernier cas, il est possible qu'aucune dislocation ne soit suffisamment près de la périphérie (distance l) pour permettre la croissance. Appelons ces distances d_1 et d_2. Plusieurs cas sont à distinguer.

a) $d_1 > l$; $d_2 < l$.

Comme déjà décrit dans le paragraphe 3, un nombre limité de couches de croissance pourra être amorcé par la dislocation D_2, après quoi la croissance s'arrêtera. Le mécanisme de l'émission des fronts est montré par le schéma 17.

b) $d_1 < l$; $d_2 < l$.

Les deux dislocations peuvent maintenant contribuer à la croissance. On démontre facilement que le nombre de « fronts » émis est limité ; ce nombre dépend de la distance des dislocations par rapport à la périphérie du cristal.

c) $d_1 > l$; $d_2 > l$.

Aucune croissance n'est possible.

2. *Des gradins vont à la périphérie.*

Examinons à présent le cas où les arêtes exposées des deux dislocations atteignent la périphérie du cristal. Appelons les deux dislocations D_1 et D_2, $\bar{b}_1$ et $\bar{b}_2$ sont leurs vecteurs de Burgers. Dans le cas précédent, $\bar{b}_1$ était nécessairement égal à $\bar{b}_2$, ceci n'est plus nécessairement le cas maintenant, il faut donc logiquement distinguer entre :

a) $b_1 = b_2$ *b)* $b_1 < b_2$ *c)* $b_2 < b_1$

Si $b_1 = b_2$, les deux dislocations peuvent amorcer une couche de croissance ; les deux fronts doivent fatalement se rencontrer. Etant d'égale hauteur, ils vont s'annuler, la croissance sera arrêtée.

Si au contraire, $b_1 < b_2$, la couche partant de D_2 sera plus épaisse et ils ne peuvent s'annuler lors de leur rencontre. Une spirale, ayant le signe de D_2, et dont le gradin aura une hauteur égale à $b_2 - b_1$ se formera.

Si $b_2 < b_1$, la spirale aura le signe de D_1 et la hauteur du gradin sera évidemment $b_1 - b_2$.

Si une des arêtes exposées seulement se prolonge jusqu'au bord, il y aura formation d'une spirale simple comme dans les deux cas précédents.

Des cas plus compliqués peuvent être envisagés, la croissance résultante pourra toujours être discutée par des raisonnements analogues.

C) Spirales a un niveau supérieur.

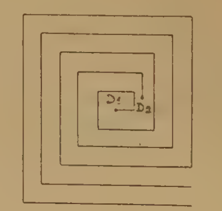
Par ceci, nous entendons des spirales générées par des dislocations qui se sont formées quelque temps après la dislocation centrale. Ces spirales se trouvent alors à un niveau supérieur. Il y a ici une certaine analogie avec ce qu'on appelle « spirales dominées » dans la théorie de Frank, qui, dans ce cas, se trouvent évidemment à un niveau inférieur. Comme les gradins des spirales que nous considérons ici ne bougent plus après leur formation, les formes d'interactions seront complètement différentes de celles décrites pour les spirales de Frank.

1. *La spirale au niveau supérieur est de même signe.*

La seconde dislocation D_2 apparaît après que les premières spires de la spirale centrale D_1 sont déjà formées. Une seconde spirale va se former à partir de la seconde dislocation, et il y aura coopération (fig. 19, *a*).

2. *La spirale au niveau supérieur est de signe opposé.*

Dans ce cas, une partie de la couche de croissance émise par la dislocation centrale D_1 (vecteur de Burgers b_1) sera interceptée par la seconde dislocation D_2 (vecteur de Burgers b_1). Si $b_1 = b_2$, la croissance est arrêtée. Si $b_1 > b_2$, une spirale de même signe, mais de gradin $b_1 - b_2$, résulte de l'interaction. Si, au contraire $b_2 > b_1$, la spirale changera de signe, et la hauteur du gradin devient $b_2 - b_1$; ce cas est montré par le schéma 19, *b*.



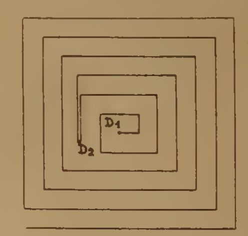


Fig. 19. — Interaction entre une spirale centrale et des dislocations à un niveau « supérieur ».

III. OBSERVATIONS DES CRISTAUX DE SALOL.

1. Préparation des cristaux.

Les cristaux sont préparés par l'évaporation de solutions de salol dans des solvants différents ; le CCl_4 et le CS_2 donnent les meilleurs résultats. Les cristaux, en forme de losange, avaient des dimensions allant jusqu'à 2 cm. La quantité de produit à employer dans une cuvette de dimensions données est assez critique. S'il y en a de trop une croûte de cristaux se forme sur la solution, qui empêche l'évaporation ultérieure. Une quantité trop faible a pour effet qu'au moment où débute la cristallisation, la couche de solution est trop mince, de sorte que les cristaux formés sont de qualité inférieure. Des cristaux furent aussi préparés par le refroidissement lent de salol fondu.

2. Méthodes d'observations.

Les observations furent faites à l'aide d'un microscope métallographique ordinaire ; une incidence légèrement oblique donne les meilleurs résultats. Les gradins ne sont, en effet, pas toujours perpendiculaires à la face, généralement ils forment même un angle appréciable avec la face, de sorte que la visibilité est mauvaise sous incidence normale. En donnant une inclinaison appropriée au faisceau incident, il y a moyen d'obtenir des effets d'ombre, qui rappellent celles obtenues en microscopie électronique (photos 7 et 14).

Pour distinguer entre les collines (spirales de Frank), et les dépressions, nous avons profité de l'asymétrie de la figure de diffraction produite par un gradin, quand on observe, hors foyer, sous incidence strictement normale. De cette façon, on obtient, de part et d'autre du gradin, une ligne blanche et une ligne noire. Partant d'une mise au point parfaite, la ligne blanche est du côté du niveau supérieur du gradin si on approche l'objectif du cristal ; l'inverse se produit dans le cas contraire. Ceci donne donc un moyen simple de distinguer entre les niveaux inférieurs et supérieurs d'un gradin, et par conséquent entre collines et dépressions. On peut expliquer cet effet de diffraction théoriquement en se basant sur des calculs effectués par Zernike [6] pour l'image d'un réseau de phase quand on observe hors foyer.

3. Méthodes de mesure.

La hauteur des gradins fut mesurée à l'aide d'interférences simples. Un exemple d'interférogramme est montré sur la figure 4 ; le gradin était dans ce cas de 1200 Å. La méthode des interférences multiples ne pouvait être appliquée vu l'impossibilité d'argenter les cristaux par évaporation thermique dans le vide poussé (point de fusion : 43° C). Comme les gradins sont en général relativement hauts, la précision obtenue est quand même suffisante. En mesurant la déviation causée par un nombre connu de marches, la précision peut être augmentée. Les franges d'ordre chromatique constante [7] ont permis de confirmer que nous avions affaire à des dépressions et non à des collines (fig. 3) (planche I). De plus, cette méthode nous permet de photographier directement le profil des gradins.

4. Résultats des Observations (Solution).

En suivant la cristallisation au microscope, on observe que la formation de germes se fait spontanément. Des petits cristaux en forme de losange flottent à la surface. La partie centrale de ces cristaux est libre de solution, tandis que les bords en sont recouverts. D'abord, il y a seulement croissance latérale, jusqu'au moment où une dislocation est créée. A partir de ce moment, on voit apparaître des spires, tandis que la région centrale libre augmente graduellement. A mesure que la croissance progresse, le nombre de spires visibles augmente. On constate que les gradins ne se déplacent plus dès qu'on peut les observer. Deux films montrant les stades successifs de la croissance sont reproduits sur les figures 1 et 2. Pour la figure 1, les photos ont été prises au temps suivant 0, 1, 2, 6, 8, 12, 16 et 20 minutes. A ce moment, un autre cristal (coin inférieur gauche) venait perturber la croissance du premier cristal. La croissance est due à deux systèmes de dislocations de signe opposé dont les $\bar{b}$ diffèrent. On voit clairement que le mécanisme postulé est pleinement en accord avec l'expérience.

Pour le film 2, les moments des prises de vue étaient d'environ 0, 1, 5 et 10 minutes.

a) *Spirales simples.*

Les cristaux de salol sont, d'après Groth [8], orthorombiques avec $a{:}b{:}c{:} = 0{,}9668{:}1{:}0{,}6971$. Les cristaux en losange obtenus par évaporation de solutions ou par fusion sont des plaques suivant le plan $b(010)$ délimité par des plans $0(111)$. L'axe a est dirigé suivant la grande diagonale, l'axe c, de ce fait, suivant la petite. Introduisant dans le plan b un système de référence analogue aux indices de Miller pour l'espace, et en prenant les paramètres a et c comme unité, on obtient pour les fronts de croissance les indices 11, $\bar{1}1$, $1\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}$. Si la cristallisation se fait très lentement, on obtient assez souvent 10 et $\bar{1}0$ (fig. 1, 10), si elle progresse très vite, des fronts 12 ou 21 se développent quelquefois, et même des spirales plus ou moins rondes peuvent résulter.

La figure 1 nous montre l'élimination d'un front (10) ; cette figure prouve en outre que la forme de la spirale est déterminée par la forme instantanée du cristal. En effet, à partir du moment que le cristal ne présente plus d'arête (10), la spire suivante de la spirale ne présente plus de front parallèle à cette direction. Cette dernière propriété de la spirale est prouvée d'une façon plus convaincante par la fig. 11.

La symétrie plane de la spirale est m/m. Il n'y a jamais plus qu'un système de spirales par cristal, ce qui se comprend facilement à base de l'hypothèse faite. La partie centrale de la spirale est souvent constituée par une terrasse ; l'explication en fonction du mécanisme de croissance décrit est évidente.

La mesure de la hauteur des gradins par la méthode indiquée donne des valeurs allant jusqu'à 18.000 Å ; la plus grande fréquence se situe à quelque 2.000 Å. En général, les spirales sont donc très bien visibles, en partie aussi grâce à la légère corrosion qui se manifeste à la fin de la cristallisation et qui a lieu de préférence le long des gradins comme l'ont montré GEVERS, AMELINCKX et DEKEYSER [9], ainsi que TOLANSKY et OMAR [10]. Par rapport aux gradins observés sur le carborundum [11], la visibilité est cependant médiocre, ceci à cause de leur profil oblique.

Nous estimons que la limite de visibilité se situe à environ 100 Å. Comme nous observons des spirales de tous degrés de visibilité, et comme, d'autre part, nous trouvons un certain pourcentage de cristaux (± 10 %) sur lesquels on ne distingue pas de couches de croissance, il est très probable que le phénomène décrit se manifeste jusqu'à l'échelle monomoléculaire, et que *tous* les cristaux qui ont atteint des dimensions macroscopiques le montrent, en d'autres termes, que seuls les cristaux qui contiennent des dislocations ont pu se développer. Que le phénomène n'est pas du tout exceptionnel est bien prouvé par la photo 5 où on voit simultanément quatre spirales simples.

Par des mesures d'espacements, nous avons essayé de contrôler la relation (4) Δ_n/Δ_{n-1} = constante. La sursaturation n'étant pas constante, on doit s'attendre à ce que cette relation ne soit pas vérifiée, ce qui est en effet le cas. En ne considérant cependant que les premières spires d'une spirale non perturbée, il y a une tendance nette à trouver pour le rapport d'espacements consécutifs une valeur constante.

La fin de la cristallisation est marquée par une diminution de sursaturation, ce qui entraîne une diminution de l'espacement par rapport à celui prévu par la théorie. Ceci signifie que le rapport v/V diminue en même temps que la sursaturation.

La possibilité théorique existe de vérifier la relation (4) d'une façon indépendante de la sursaturation. On peut en effet mesurer l'angle d'une spire donnée avec l'arête du cristal ; à l'aide de (6), on peut alors calculer v/V pour cette spire, ce qui donne la valeur du second membre de la relation (4).

b) *Interactions entre spirales.*

A peu près toutes les interactions décrites dans la partie théorique ont été observées. La figure 7 montre un nombre de spirales coopérantes du même signe. Entre les deux branches principales, il y a encore un nombre d'autres gradins, qui sont à peine visibles. Les figures 9 et 12 montrent deux autres types d'interaction entre deux spirales (5, A, 1).

Sur la figure 15, on distingue deux dislocations de signe opposé, mais de vecteur de BURGERS différent. Une spirale dont la hauteur du gradin est égale à la différence des vecteurs de BURGERS s'est développée. Après un tour, une seconde spirale coopère avec la première.

Pour le cristal de la figure 10, la croissance a commencé par une spirale de signe donné. Après deux ou trois spires, les couches de croissance ont rencontré une seconde dislocation de signe opposé qui s'était formée entre temps. La seconde dislocation a un vecteur de BURGERS plus grand. De ce fait, la croissance est dominée par cette dislocation : la spirale a changé de signe ; la hauteur du gradin devient égale à la différence des vecteurs de BURGERS.

La figure 14 montre la coopération entre une spirale centrale double et une spirale simple à un niveau supérieur.

c) *Spirales s'étendant sur plusieurs cristaux.*

Un phénomène extrêmement curieux, qui se manifeste sur quelque 3 % des cristaux, est montré sur la figure 11. La spirale s'étend ici sur deux individus. De ce fait, des parties rentrantes se forment. Dans la plupart des cas, la spirale a son centre au point de contact des deux cristaux ou au point à partir duquel ils se sont développés. Dans quelques cas, même des spirales multiples, s'étendant sur trois et quatre individus, ont été observées.

L'origine de ce phénomène curieux est probablement la création de dislocations lors du contact entre les deux individus. Cela exige un quasi parallélisme des deux réseaux, ou bien une position qui ne dévie pas beaucoup d'une position de maclage. Cette formation est donc fortement facilitée par le parallélisme des plans *b* de tous les cristaux, ce qui est une conséquence de la façon de croître.

d) *Origine et mouvement des dislocations.*

Dans la plupart des cas de croissance hélicoïdale étudiés jusqu'à présent, l'origine des dislocations est restée peu sûre. Dans le cas qui nous occupe, on peut

très bien s'imaginer comment celles-ci se sont formées. Pendant la croissance par flottaison il y a, du moins au début de la cristallisation, croissance par formation de germes secondaires sur la face inférieure de la plaque, et *non* sur la face supérieure. Un dégagement de chaleur sur cette face inférieure en résulte et un gradient thermique s'établit. Par suite de la très mauvaise conductibilité thermique du salol, des tensions internes énormes, qui tendent à courber le cristal, seront causées. A un certain moment, il y a un glissement avec création de dislocations en hélice, qui ont un vecteur de BURGERS avec composante dans la direction *b*. Il y a un moyen très simple pour se convaincre que le processus décrit est probable ; il suffit, en effet, de tenir une cuvette contenant des cristaux sur la main pour entendre un léger crépitement dû aux cristaux qui se fendent. Dans une cristallisation, il y a d'ailleurs très souvent des cristaux qui présentent des gradins radiaux, produits probablement à la fin de la croissance. Cette discontinuité radiale est aussi à interpréter comme étant la trace du passage de dislocations venant du système de dislocations centrales et allant aux arêtes du cristal. La figure 8 en est un exemple. Une spirale simple coopère avec une spirale à un niveau supérieur. Cette dernière spirale est générée par un gradin qui est visiblement partie de la dislocation centrale après que la spirale centrale comptait trois spires. La trace a la direction 10, ce qui correspond probablement à une direction de glissement.

5. Cristallisation du salol fondu.

Selon la théorie de BURTON, CABRERA et FRANK [1], il faut distinguer deux régimes dans la croissance, d'après que la température est supérieure ou inférieure à une certaine température critique T_c. A des températures supérieures à T_c, la rugosité de la surface serait telle que la croissance, même à basse sursaturation, pourrait être assurée sans intervention de dislocations. Puisque nous observons des spirales sur des cristaux obtenus à partir d'une masse fondue, deux conclusions s'imposent : ou bien T_c est au-dessus du point de fusion pour le salol, ou bien le point de fusion est si bas (43° C) que la rugosité de la surface ne puisse s'établir assez vite durant la croissance.

Les figures de croissance observées sur des cristaux et obtenues à partir d'une masse fondue présentent à peu près les mêmes caractères que ceux observés sur des cristaux obtenus à partir d'une solution. Il est à noter qu'en général la hauteur des gradins est supérieure à celle observée dans ce dernier cas.

Les gradins ont une tendance plus prononcée de devenir obliques par rapport à la face du cristal. Ceci est très bien visible sur la figure 13, qui représente une interaction entre deux spirales.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Professeur Dr W. DEKEYSER pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour des discussions intéressantes à ce sujet. Ce travail a été effectué sous les auspices de l'I.R.S.I.A. (C.E.S.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) BURTON W. K., CABRERA N. et FRANK F. C. — *Phil. Transact. of the Roy. Soc.* A (1951), **243**, 299.
(2) FRANK F. C. — *Disc. of the Farad. Soc.* (1949), n° 5, 48.
(3) AMELINCKX S. — *Naturwiss.* (1952), **39**, 547.
(4) VOTAVA E., AMELINCKX S. et DEKEYSER W. — *Naturwiss.* (1953) **40**, 143.
(5) AMELINCKX S. — *Phil. Mag.* 1953, **44**, 337.
(6) ZERNIKE. — *Physica* (1942), **9**, 686.
(7) TOLANSKY S. — *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and thin films.* O. U. P., London (1948).
(8) GROTH P. — *Chemische Kristallographie V*, Leipzig, p. 137.
(9) GEVERS R., AMELINCKX S. et DEKEYSER W. — *Naturwiss.* (1952), **39**, 448 ; GEVERS R., *Nature*, (1953) **171**, 171.
(10) TOLANSKY S. et OMAR M. — *Phil. Mag.* (1952), **43**, 750.
(11) AMELINCKX S. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, 475 ; (1952), **49**, 411 ; (1953), **50**, 45.

DES DIMENSIONS DES MOLÉCULES A LONGUE CHAINE LINÉAIRE

par J. J. WEIDMANN, H. KUHN et W. KUHN

Institut de Chimie Physique, Université de Bâle (Suisse)

Manuscrit reçu le 6-2-53

RÉSUMÉ

Nous avons calculé les fonctions de répartition $\Pi(X)$ de la valeur X de la projection d'une molécule à longue chaîne linéaire sur un axe quelconque, et W(R) de la valeur R de la distance séparant l'origine de la molécule de son point le plus éloigné.

Le problème de trouver la fonction de répartition $\Pi(X)$ du paramètre X se réduit au problème de trouver une fonction $w(N, x, \alpha)$; $w(N, x, \alpha)$ est la probabilité qu'une molécule à longue chaîne, dont l'origine est au point $Q(x)$ entre deux plans parallèles distants de α, soit entièrement comprise entre ces deux plans. Le problème de trouver cette probabilité $w(N, x, \alpha)$ se ramène à l'intégration d'une équation différentielle du même type que celle de la conductibilité de la chaleur. De la probabilité $w(N, x, \alpha)$, on peut facilement déduire la probabilité $P(\alpha)$ que la projection d'une molécule filiforme sur un axe quelconque X soit plus petite qu'une longueur donnée α. De la probabilité $P(\alpha)$, l'on déduit ultérieurement la fonction de répartition $\Pi(X)$ cherchée.

De façon semblable, on peut relier la question de trouver la fonction de répartition W(R) à la question de trouver la probabilité $w(N, r = 0, R)$ qu'une molécule à longue chaîne, dont l'origine se trouve au centre d'une sphère de rayon R ne quitte pas cette sphère. Ce problème est de nouveau relié à un problème de conductibilité de la chaleur. A partir de la probabilité $w(N, r = 0, R)$, la probabilité cherchée W(R) peut être facilement donnée. Les fonctions $P(\alpha)$ et $w(N, r = 0, R)$ sont représentées par la figure 7, les fonctions $\Pi(X)$ et W(R) par la figure 8. Pour calculer les moyennes de X et de R, nous avons utilisé une propriété de transformation des fonctions théta. On trouve par exemple, si $\bar{h}$ désigne la moyenne linéaire de la distance entre les extrémités de la molécule, que $\overline{X} = \bar{h}$, $\overline{R} = 1{,}24\ \bar{h}$, $\overline{X^2} = 0{,}924\ \overline{h^2}$, $\overline{R^2} = 1{,}4\ \overline{h^2}$.

1. Introduction.

Considérons des molécules à longue chaîne linéaire (molécules filiformes) telles que le caoutchouc, le polystyrène, la cellulose et certaines albumines. Dans bien des cas, ces substances prennent, dissoutes dans un liquide approprié, la configuration d'un peloton léger.

W. Kuhn (1) a montré qu'on pouvait s'imaginer une chaîne moléculaire linéaire comme étant constituée de N éléments statistiques indépendants, de longueur A chacun (voir fig. 1) ; la propriété fondamentale d'un élément statistique étant que sa direction est indépendante de celle des éléments statistiques qui le précèdent ou le suivent dans la chaîne moléculaire.

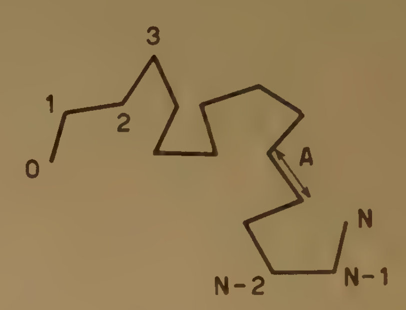


Fig. 1. — Modèle d'une chaîne moléculaire linéaire formée de N éléments statistiques de longueur A chacun.

A l'aide de ce modèle, W. Kuhn a pu calculer, par exemple, la loi de distribution de la valeur absolue du vecteur h, reliant l'origine de la molécule à son extrémité ; c'est-à-dire la probabilité $\Pi(h)\,dh$ que la distance entre l'origine et l'extrémité de la chaîne moléculaire soit comprise entre les valeurs h et $h + dh$. Nous avons :

$$\Pi(h)\,dh = \left(\frac{3}{2\,NA^2}\right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{3}{2}\frac{h^2}{NA^2}}\, h^2\, dh \quad (1)$$

En caractérisant une molécule à longue chaîne par la valeur absolue de h, on peut montrer que son comportement mécanique (2), optique (3) et hydrodynamique (4) pouvait en être déduit avec une très bonne approximation.

D'autres grandeurs, telles que la valeur X de la projection de la molécule sur un axe quelconque et R mesurant la distance séparant l'origine de la

molécule de son point le plus éloigné présentent également un grand intérêt (voir fig. 2).

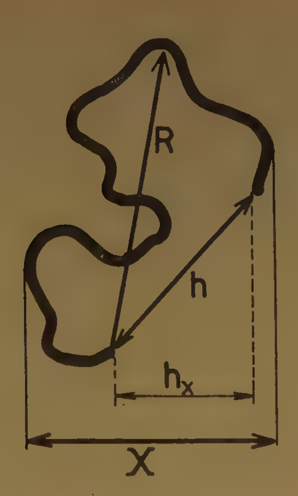


Fig. 2. — Molécule à longue chaine caractérisée par ses paramètres h, X et R.

Dans une publication antérieure, H. Kuhn [5] a montré que la probabilité $\Pi(X)dX$ que la projection de la molécule sur un axe quelconque ait une valeur comprise entre X et X + dX s'exprimait par :

$$\Pi(X)\,dX = \frac{16\,\beta^2}{\pi^2 X^3} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta^2 (2n+1)^2}{X^2}} \left[\frac{2\beta^2}{X^2}(2n+1)^2 - 1\right] dX \tag{2}$$

où :

$$\beta^2 = \frac{\pi^2 \, NA^2}{6} \tag{2 a}$$

Dans le travail qui suit, nous nous proposons de montrer une nouvelle méthode permettant de calculer la fonction de distribution $\Pi(X)dX$; nous donnons également le calcul exact des moyennes ordinaire $\overline{X}$ et quadratique $\overline{X^2}$ de X. En outre, nous déterminons la fonction de répartition W(R)dR, ainsi que les moyennes exactes $\overline{R}$ et $\overline{R^2}$ de R, (la moyenne $\overline{R}$ a déjà été calculée par Hollingsworth à l'aide d'une méthode d'approximation [6]).

Avant d'aborder la résolution de ces questions, il est nécessaire de poser un problème préliminaire, dont la solution nous sera indispensable dans la suite.

2. Probabilité pour qu'une molécule filiforme, dont l'origine se trouve en un point Q à l'intérieur d'un domaine tridimensionnel D, ne quitte pas ce dernier.

Considérons un domaine fermé quelconque D à trois dimensions x, y, z ; nous cherchons la probabilité qu'une molécule constituée de N éléments statistiques de longueur A chacun, et dont l'origine se trouve au point Q(x, y, z) à l'intérieur de D, ne quitte pas ce dernier.

Pour que ce problème ait un sens, nous devons supposer que le diamètre de D soit du même ordre de grandeur que NA (longueur totale de la chaîne) ; si le diamètre de D était beaucoup plus grand, il est clair que la probabilité cherchée serait égale à 1, à la condition, toutefois, que la plus petite distance de Q à la frontière de D soit plus grande que NA.

Pour résoudre ce problème, introduisons un système de coordonnées x, y, z, et divisons le domaine D en un réseau de cubes élémentaires $\Delta x \, \Delta y \, \Delta z$ dont les faces sont respectivement parallèles aux plans formés par les trois axes de coordonnées (fig. 3).

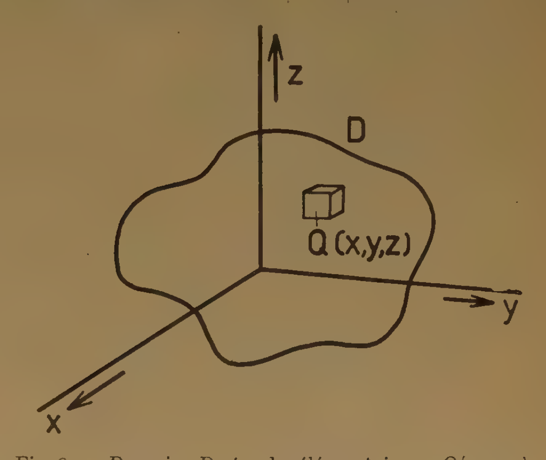


Fig. 3. — Domaine D et cube élémentaire en Q(x, y, z).

Considérons une molécule dont l'origine est au point Q(x, y, z), et numérotons de 0 à N les points d'articulation reliant les éléments statistiques entre eux (voir fig. 1).

En premier lieu, nous cherchons le nombre total de configurations différentes possibles, en supposant que le diamètre de D soit grand par rapport à NA et que la plus petite distance de Q à la frontière de D soit plus grande que NA. Pour cela, nous parcourons la molécule de 0 à N, et à chaque pas (un pas correspondant à un élément statistique de longueur A, joignant, par exemple, les points d'articulation $j - 1$ et j), nous déterminons par tirage au sort la direction et le sens du pas suivant, en supposant que chaque pas est effectué parallèlement aux axes de coordonnées x, y, z, aussi bien dans les sens positif que négatif. A chaque pas, nous aurons donc le choix entre six possibilités différentes ; la molécule étant constituée de N éléments statistiques, le nombre total de configurations différentes et également probables *a priori* sera de $(6)^N$.

Si, par contre, le diamètre de D est du même ordre de grandeur que NA, le nombre n de configurations favorables dont *tous* les éléments statistiques sont *entièrement* à l'intérieur de D sera plus petit que $(6)^N$.

Partons d'une répartition uniforme des origines des molécules, et supposons que dans chaque cube élémentaire du domaine D leur nombre soit $(6)^N$. Parcourons simultanément toutes les molécules de 0 jusqu'au point d'articulation $j (0 \leq j \leq N)$, et cherchons le nombre n de possibilités de réalisation dont l'articulation j se trouve à l'intérieur du cube élémentaire au point $Q(x, y, z)$, en ne comptant que les possibilités dont tous les éléments statistiques de 0 à j sont entièrement à l'intérieur de D. Le nombre cherché n sera fonction de j et des coordonnées spatiales x, y, z. Il a été montré [5] que $n(j, x, y, z)$ satisfait à l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial n}{\partial j} = \frac{A^2}{6}\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) \quad (3)$$

(Condition initiale pour $j = 0$: $n(o, x, y, z) = (6)^N$; condition aux limites : $n(j, x, y, z) = 0$ sur les frontières de D.)

$n(j, x, y, z)$ exprime donc (en supposant une répartition uniforme des origines des molécules, leur nombre étant de $(6)^N$ dans chaque cube élémentaire) le nombre de configurations dont l'extrémité j se trouve à l'intérieur du cube élémentaire au point $Q(x, y, z)$ et dont chaque élément, de 0 à j, est entièrement à l'intérieur de D. Le sens de parcours d'une molécule pouvant être inversé, nous pouvons dire aussi : $n(j, x, y, z)$ exprime le nombre de configurations favorables dont l'origine se trouve au point $Q(x, y, z)$ et dont tous les éléments de 0 à j sont entièrement à l'intérieur de D.

En rappelant que le rapport du nombre des cas favorables n, au nombre total des cas possibles, définit la probabilité mathématique, nous pouvons écrire au lieu de (3) :

$$\frac{\partial w}{\partial j} = \frac{A^2}{6}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right) \quad (4)$$

(Condition initiale pour $j = 0$: $w(o, x, y, z) = 1$; condition aux limites : $w(j, x, y, z) = 0$ sur les frontières de D.)

$w(j, x, y, z)$ exprime la probabilité que les points d'articulation 0 à j d'une molécule, dont l'origine se trouve au point $Q(x, y, z)$ à l'intérieur de D, soient contenus à l'intérieur de D. En faisant $j = N$, $w(N, x, y, z)$ exprimera donc la probabilité qu'une molécule dont l'origine se trouve au point $Q(x, y, z)$ à l'intérieur de D ne quitte pas le domaine D.

3. Cacul de la fonction de répartition $\Pi(X)\,dX$.

a) *Probabilité pour qu'une molécule, dont l'origine est au point $Q(x)$, soit entièrement comprise entre deux plans parallèles $x = 0$ et $x = \alpha$.*

L'origine de la molécule considérée étant en un point distant de x du plan de gauche $x = 0$, nous cherchons la probabilité pour que la molécule ne quitte pas le domaine limité par les deux plans $x = 0$ et $x = \alpha$ (voir fig. 4).

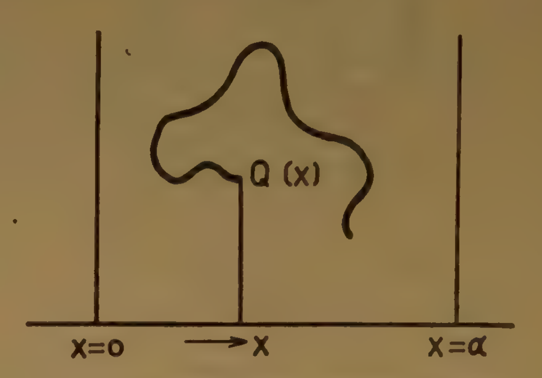


Fig. 4. — Molécule à longue chaîne dont l'origine se trouve en $Q(x)$ à l'intérieur d'un domaine limité par deux plans parallèles $x = 0$ et $x = \alpha$.

La probabilité cherchée ne dépendra que de α et de x, la solution du problème est donc donnée par l'intégration de l'équation différentielle générale (4) dans le cas où D se réduit à une seule dimension. Le domaine D sera défini par l'intervalle fermé $0 \leq x \leq \alpha$ et (4) devient, w étant indépendant de y et de z :

$$\frac{dw(j, x)}{dj} = \frac{A^2}{6}\,\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (5)$$

la condition initiale restant $w(0, x) = 1$ et les conditions aux limites étant $w(j, x) = 0$ sur les frontières de D, soit : $w(j, 0) = 0$; $w(j, \alpha) = 0$.

La solution cherchée est [7] :

$$w(j, x) = \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{2n+1}\,e^{-\frac{A^2(2n+1)^2\pi^2 j}{6\alpha^2}}\,\sin\frac{(2n+1)\pi x}{\alpha} \quad (6)$$

En remplaçant j par N :

$$w(N, x, \alpha) = \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{2n+1}\,e^{-\frac{A^2(2n+1)^2\pi^2 N}{6\alpha^2}}\,\sin\frac{(2n+1)\pi x}{\alpha} \quad (7)$$

$w(N, x, \alpha)$ est la probabilité pour qu'une molécule à longue chaîne, constituée de N éléments statis-

tiques de longueur A chacun, dont l'origine est au point d'abscisse x ne quitte pas le domaine limité par les deux plans $x = 0$ et $x = \alpha$.

b) *Probabilité pour qu'une molécule, dont l'origine est au point $Q(x)$ du domaine D, ait son point le plus à droite compris entre les plans $x = \alpha$ et $x = \alpha - d\alpha$.*

La probabilité pour qu'une molécule dont l'origine est distante de x du plan de gauche, soit comprise entre les deux plans $x = 0$ et $x = \alpha$, s'exprime à l'aide du résultat précédent par : $w = w(N, x, \alpha)$; la probabilité qu'elle soit entièrement comprise entre les plans $x = 0$ et $x = \alpha - d\alpha$, s'exprime par : $w = w(N, x, \alpha - d\alpha)$. La différence $w(N, x, \alpha) - w(N, x, \alpha - d\alpha)$ représente alors la probabilité pour qu'une molécule dont l'origine est au point $Q(x)$ ne quitte pas le domaine $0 \leq x \leq \alpha$ et qu'elle ait son point le plus à droite compris entre les deux plans parallèles $x = \alpha - d\alpha$ et $x = \alpha$ (voir fig. 5).

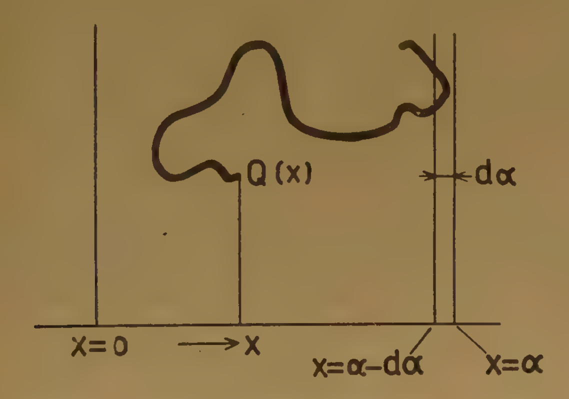


Fig. 5. — Molécule à longue chaine dont l'origine se trouve en $Q(x)$ à l'intérieur d'un domaine limité par deux plans parallèles $x = 0$ et $x = \alpha$, et dont le point le plus à droite est compris entre les plans $x = \alpha - d\alpha$, et $x = \alpha$.

Nous avons donc :

$$w(N, x, \alpha) - w(N, x, \alpha - d\alpha) = \frac{\partial w(N, x, \alpha)}{\partial \alpha} d\alpha$$

$$= \left[\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^2 (2n+1) \pi^2 N}{3 \alpha^3} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6 \alpha^2}} \cdot \sin \frac{(2n+1) \pi x}{\alpha} - 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x}{\alpha^2} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6 \alpha^2}} \cdot \cos \frac{(2n+1) \pi x}{\alpha} \right] d\alpha \quad (8)$$

c) *Probabilité P pour que la projection d'une molécule à longue chaîne sur un axe quelconque X soit plus petite qu'une longueur donnée α.*

Pour la discussion de cette question, il est avantageux de s'imaginer que l'origine de la chaîne est placée à l'origine du système de coordonnées et que les points d'intersection des trois plans considérés avec l'axe des abscisses se trouvent aux points x', $x' - \Delta x'$ et $x' - \alpha$ (fig. 6, plans $E_{x'}$, $E_{x'-\Delta x'}$, $E_{x'-\alpha}$).

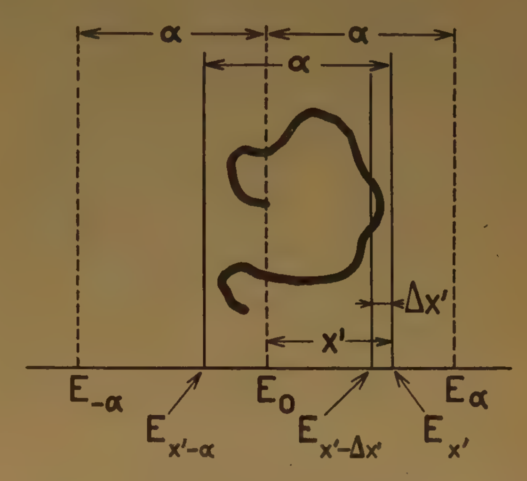


Fig. 6. — Espace compris entre les plans E_0 et E_α recouvert par une famille de plans perpendiculaires à x' et équidistants de $\Delta x'$.

La probabilité $p\Delta x'$ pour que toutes les parties de la molécule se trouvent entre les plans $E_{x'}$ et $E_{x'-\alpha}$ et qu'en outre le point le plus à droite soit compris entre les plans $E_{x'}$ et $E_{x'-\Delta x'}$ est déduite de (8) si nous y remplaçons la variable x par $\alpha - x'$ et $d\alpha$ par $\Delta x'$. Par une transformation simple, il en résulte la relation suivante :

$$p \cdot \Delta x' = \left[\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^2 (2n+1) \pi^2 N}{3 \alpha^3} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6 \alpha^2}} \cdot \sin \frac{(2n+1) \pi x'}{\alpha} + 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha - x'}{\alpha^2} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6 \alpha^2}} \cdot \cos \frac{(2n+1) \pi x'}{\alpha} \right] \Delta x' \quad (9)$$

Nous imaginons une famille de plans parallèles et équidistants se trouvant perpendiculaires à l'abscisse et coupent cette dernière aux points $-\Delta x'$, 0, $\Delta x'$, $2\Delta x'$, $3\Delta x'$ ... $\alpha - \Delta x'$. Par là le

domaine entre le premier de ces plans (le plan $E_{-\Delta x'}$) et le plan E_α est divisé en intervalles en forme de tranches de largeur $\Delta x'$. Chaque configuration de la molécule considérée, dont la projection sur l'axe x' est plus petite que α, possède la propriété que le point le plus à droite se trouve certainement dans un de ces intervalles. Nous avons vu, que (9) donne la probabilité $p\,\Delta x'$ pour que le point le plus à droite se trouve dans l'intervalle situé entre les plans $E_{x'}$, et $E_{x'-\Delta x'}$ (voir fig. 6) et que la molécule soit comprise entre les plans $E_{x'}$ et $E_{x'-\alpha}$, c'est-à-dire pour que la projection de la molécule sur l'axe x' soit plus petite que α. La probabilité cherchée P, pour que la molécule (dont la position du point le plus à droite n'est pas spécifiée) ait une projection sur l'axe x' plus petite que α, est égale à $\Sigma p \Delta x'$. C'est-à-dire P est pour une molécule (dont la projection sur l'axe x' est plus petite que α) égale à la somme des probabilités que le point de la molécule le plus à droite soit compris dans le premier, le deuxième, le troisième, etc. des intervalles considérés. Dans la limite $\Delta x' \to 0$, la probabilité P est donc donnée par l'intégrale :

$$P = \int_0^\alpha p\,dx' \qquad (10)$$

En introduisant (9) en (10), il en suit :

$$P(\alpha) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^2 \pi^2 N}{3\alpha^2} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6\alpha^2}} + \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6\alpha^2}} \qquad (11)$$

$P(\alpha)$ exprime la probabilité cherchée, soit que la projection de la molécule considérée sur un axe quelconque soit plus petite qu'une longueur donnée α. Cette fonction est représentée par la figure 7, courbe 1.

En dérivant la fonction de probabilité $P(\alpha)$ que nous venons d'obtenir par rapport à α, nous obtenons la fonction $\prod(\alpha)$ qui exprime la probabilité pour que la projection de la molécule considérée sur un axe quelconque ait des valeurs comprises entre α et $\alpha + d\alpha$. En effet :

$$P(\alpha + d\alpha) - P(\alpha) = \prod(\alpha)\, d\alpha$$

$$= \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=}^{\infty} \frac{A^2 \pi^2 N}{3\alpha^3} e^{-\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{6\alpha^2}} \left[\frac{A^2 (2n+1)^2 \pi^2 N}{3\alpha^2} - 1 \right] d\alpha \qquad (12)$$

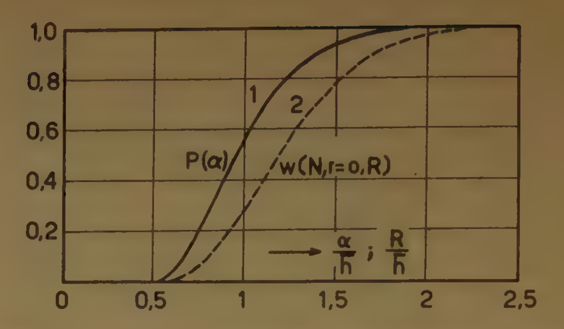


Fig. 7. — *Courbe* 1. Ordonnée : probabilité P (α) [éq. (11)] que la projection d'une molécule sur un axe quelconque soit plus petite qu'une longueur donnée α. Abscisse : $\alpha/\bar{h}$, c'est-à-dire la distance α divisée par la valeur moyenne de la distance h entre les deux extrémités de la molécule. — *Courbe* 2. Ordonnée : probabilité w (N, r = 0, R) qu'une molécule, dont l'origine est au centre d'une sphère de rayon R ne quitte pas cette dernière. Abscisse : $R/\bar{h}$, c'est-à-dire le rayon de la sphère considérée divisé par la distance moyenne $\bar{h}$ entre les deux extrémités de la molécule.

en posant selon (2 *a*) :

$$\frac{A^2 \pi^2 N}{6} = \beta^2$$

et en remplaçant α par X, on obtient l'équation (2) exprimant *la probabilité pour que la projection de la molécule sur un axe quelconque ait des valeurs comprises entre X et X + dX*. La fonction est représentée par la figure 8, courbe 1.

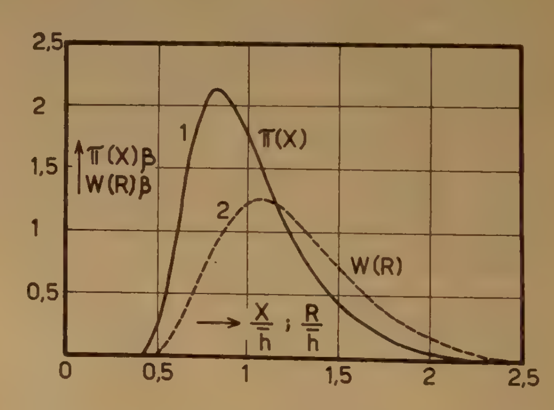


Fig. 8. — Fonctions de répartition Π (X) et W(R). (β est une constante de normalisation). Π (X)dX représente la probabilité que la projection de la molécule sur un axe quelconque ait des valeurs comprises entre X et X + dX. W(R) dR est la probabilité que le point le plus éloigné de l'origine soit à une distance de l'origine comprise entre R et R + dR. En abscisse sont portés $X/\bar{h}$ et $R/\bar{h}$ respectivement, $\bar{h}$ étant la moyenne de la distance entre les deux extrémités de la molécule.

4. Calcul des moyennes ordinaire et quadratique de X.

a) *Calcul de la moyenne ordinaire.*

Cette moyenne s'exprime par l'expression suivante :

$$\overline{X} = \int_0^{\infty} X \prod(X)\, dX \tag{13}$$

En introduisant l'équation (2) en (13) et en faisant la substitution $\frac{1}{X} = y$, nous pouvons écrire :

$$\overline{X} = \frac{16\beta^2}{\pi^2} \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta^2(2n+1)^2 y^2} \left[2\beta^2(2n+1)^2 y^2 - 1\right] dy \tag{14}$$

La série obtenue ne converge pas uniformément pour les valeurs de $y \to 0$, nous n'avons pas le droit d'intégrer membre à membre ; en lieu de 0, nous introduisons dans la formule ci-dessus la limite d'intégration $\delta \to 0$, nous pouvons écrire alors :

$$\overline{X} = \frac{16\beta^2}{\pi^2} \lim_{\delta \to 0} \int_{\delta}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} 2\beta^2 (2n+1)^2 y^2 e^{-\beta^2(2n+1)^2 y^2} dy$$

$$- \frac{16\beta^2}{\pi^2} \lim_{\delta \to 0} \int_{\delta}^{\infty} \sum e^{-\beta^2(2n+1)^2 y^2} dy \tag{15}$$

Intégrons par parties le premier terme de l'expression ci-dessus, posons :

$$dv = -2\beta^2(2n+1)^2\, y\, e^{-\beta^2(2n+1)^2 y^2} dy$$

$$u = -y$$

Le premier terme devient :

$$\frac{16\beta^2}{\pi^2} \lim_{\delta \to 0} \sum_{n=0}^{\infty} \delta\, e^{-\beta^2(2n+1)^2 \delta^2}$$

$$+ \frac{16\beta^2}{\pi^2} \lim_{\delta \to 0} \int_{\delta}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta^2(2n+1)^2 y^2} dy$$

Nous avons alors pour l'expression de la moyenne ordinaire :

$$\overline{X} = \frac{16\beta^2}{\pi^2} \lim_{\delta = 0} \sum_{n=0}^{\infty} \delta\, e^{-\beta^2(2n+1)^2 \delta^2} \tag{16}$$

Il est facile de montrer que cette série converge vers l'intégrale :

$$\lim_{\delta \to 0} \delta \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta^2(2n+1)^2 \delta^2} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 y^2} dy = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta}$$

En effet, divisons la surface d'intégration de la fonction $\varphi(y) = e^{-\beta^2 y^2}$ en rectangles de base 2δ (voir fig. 9), la valeur de la fonction étant prise au milieu de l'intervalle ; la surface ΔS_n du n^{me} rectangle (abscisse $y = (2n+1)\delta$) s'exprime par : $\Delta S_n = 2\delta e^{-\beta^2(2n+1)^2\delta^2}$. En sommant la surface de tous les rectangles, cette série :

$$2\delta \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta^2(2n+1)^2\delta^2}$$

converge donc bien vers l'intégrale $\int_0^{\infty} e^{-\beta^2 y^2} dy$ pour les valeurs $\delta \to 0$.

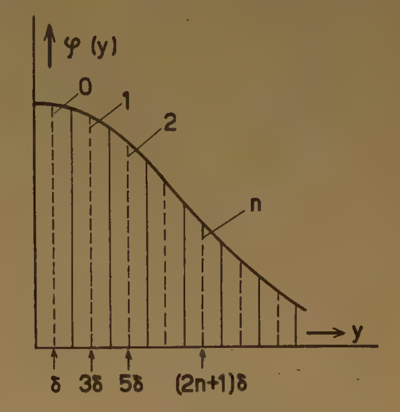


Fig. 9. — Surface d'intégration de la fonction $\varphi(y) = e^{-\beta^2 y^2}$ divisée en rectangles élémentaires de base 2δ.

La moyenne ordinaire cherchée a donc pour valeur [5] :

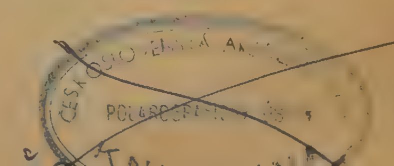
$$\overline{X} = \frac{16\beta^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta} = \frac{4\beta}{\pi^{3/2}}$$

$$= \sqrt{\frac{8\, NA^2}{3\pi}} = 0{,}92\sqrt{NA^2} \tag{17}$$

Selon W. Kuhn [1], la valeur de la moyenne ordinaire du vecteur h est égale à :

$$\overline{h} = \sqrt{\frac{8\, NA^2}{3\pi}} \tag{17 a}$$

tandis que la moyenne ordinaire de la projection de ce vecteur h sur un axe quelconque est [voir [1]] égale à $|\overline{h}_x| = \sqrt{\frac{2\, NA^2}{3\pi}}$. On trouve donc que la moyenne ordinaire $\overline{X}$ de la projection d'une molécule à longue chaîne linéaire sur un axe quelconque (voir fig. 2) est deux fois plus grande que la moyenne ordinaire $|\overline{h}_x|$ de la projection du vecteur h de la molécule (voir h_x, fig. 2), et qu'elle est de même valeur que la moyenne $\overline{h}$ elle-même (h étant la distance de l'origine de la molécule à son extrémité).



b) *Calcul de la moyenne quadratique.*

La valeur de la moyenne quadratique est donnée par la relation :

$$\overline{X^2} = \int_0^\infty X^2 \prod(X)\, dX$$

ce qui devient, d'après (2) :

$$\overline{X^2} = \frac{16\,\beta^2}{\pi^2} \int_0^\infty \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{X} e^{-\frac{\beta^2 (2n+1)^2}{X^2}} \left[\frac{2\beta^2 (2n+1)^2}{X^2} - 1 \right] dX \qquad (18)$$

La série en (18) ne converge pas uniformément, de sorte qu'il n'est pas possible de déterminer la valeur de $\overline{X^2}$ par les procédés usuels.

On voit facilement que (18) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\overline{X^2} = \frac{16\,\beta^2}{\pi^2} \int_0^\infty \left[\frac{df(X)}{dX} - \frac{f(X)}{X} \right] dX \qquad (19)$$

où :

$$f(X) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta^2 (2n+1)^2}{X^2}} \qquad (20)$$

On peut démontrer que $f(X)$ peut aussi s'écrire :

$$f(X) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi X^2}{4\beta^2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n e^{-\frac{\pi^2 X^2}{4\beta^2}(n-1)^2} \qquad (20\ a)$$

En effet, en introduisant la fonction θ_2 définie par la relation [8] :

$$\theta_2 (v, K) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\pi K [n(n+1) + \frac{1}{4}]}\, e^{i \pi v (2n+1)} \qquad (21)$$

dans le cas spécial où $v = 1$ et $K = \frac{4\,\beta^2}{\pi X^2}$ il résulte :

$$\theta_2 \left(v = 1,\ K = \frac{4\,\beta^2}{\pi X^2} \right) = -\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-(2n+1)^2 \frac{\beta^2}{X^2}}$$

$$= -2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(2n+1)^2 \frac{\beta^2}{X^2}} \qquad (21\ a)$$

Par comparaison entre (21 *a*) et (20), il suit :

$$f(X) = -\tfrac{1}{2}\, \theta_2 \left(v = 1,\ K = \frac{4\,\beta^2}{\pi X^2} \right) \qquad (21\ b)$$

Appliquons à la fonction $\theta_2(v, K)$ une propriété de transformation, définie par [9] :

$$\theta_2 (v, K) = \frac{\theta_0 (v', K')}{F} \qquad (22)$$

où $v' = \frac{v}{iK}$ (22 *a*) $\quad K' = \frac{1}{K}$ (22 *b*)

$$F = \sqrt{K}\, e^{\frac{\pi v^2}{K}} \qquad (22\ c)$$

La fonction $\theta_0(v', K')$ est définie par :

$$\theta_0 (v', K') = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n e^{-\pi K' n^2} e^{i 2 \pi n v'} \qquad (23)$$

En introduisant (23) et (22 *a, b, c*) dans (22), en tenant compte que $v = 1$ et $K = \frac{4\,\beta^2}{\pi X^2}$ (voir (21 *b*)), il résulte la relation (20 *a*).

En introduisant (20 *a*) en (19), on trouve facilement :

$$\overline{X^2} = \frac{2\sqrt{\pi}}{\beta} \int_0^\infty \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n (n-1)^2 X^2 e^{-\frac{\pi^2 X^2 (n-1)^2}{4\beta^2}} dX \qquad (24)$$

Cette série convergeant uniformément, nous pouvons écrire aussi :

$$\overline{X^2} = \frac{2\sqrt{\pi}}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n (n-1)^2 \int_0^\infty X^2 e^{-\frac{\pi^2 X^2 (n-1)^2}{4\beta^2}} dX \qquad (25)$$

ce qui donne après intégration, et en remarquant que l'expression ci-dessus s'annule pour $n = 1$:

$$\overline{X^2} = \frac{4\beta^2}{\pi^2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \frac{1}{|n-1|} = \frac{4\,\beta^2}{\pi^2} 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n}$$

$$= \frac{4\,\beta^2}{\pi^2} 2\, ln\, 2 \qquad (26)$$

En utilisant (2 *a*) $\sqrt{\overline{X^2}} = 0{,}96 \sqrt{\overline{NA^2}}$ et en rappelant que la moyenne quadratique du vecteur *h* est égale à $\overline{h^2} = NA^2$, on obtient :

$$\sqrt{\overline{X^2}} = 0{,}96 \sqrt{\overline{h^2}} \qquad (27)$$

On remarque que $\sqrt{\overline{X^2}}$ est, selon la relation (27), de 4 % plus petite que $\sqrt{\overline{h^2}}$ tandis que les valeurs moyennes linéaires X et *h* concordent exactement (voir équation (17) et (17 *a*)). La différence est due au fait que la fonction de répartition de *h* est plus étendue que celle de X (voir notamment fig. 2 d'un article Exper. **1**, 28 (1945)) ; il en résulte que les moyennes supérieures de *h* sont relativement plus grandes que celles de X.

5. Calcul de la fonction de répartition W(R) dR

Au début de ce travail, nous avons introduit le paramètre R, et nous l'avons défini comme étant la mesure de la distance séparant l'origine de la molécule de son point le plus éloigné (voir fig. 2).

a) *Probabilité pour qu'une molécule dont l'origine est à une distance r du centre d'une sphère de rayon R ne quitte pas cette sphère.*

Des considérations identiques à celles entreprises au début de ce travail, nous montrent que ce pro-

blème est résolu par l'intégration de l'équation différentielle générale (4). La condition initiale étant $w(0, x, y, z) = 1$ pour $j = 0$ et la condition limite sur la surface de la sphère : $w(j, x, y, z) = 0$. En introduisant des coordonnées sphériques et en tenant compte du fait que w est de symétrie sphérique, il résulte de (4) :

$$\frac{\partial w}{\partial j} = \frac{A^2}{6}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial w}{\partial r}\right) \quad (28)$$

où r est égal à la distance de l'origine de la molécule au centre de la sphère du rayon R et $w(j, r)$ est la probabilité pour que les points d'articulation 0 à j de la molécule soient tous contenus dans la sphère.

La condition initiale est $w(0, r) = 1$ pour $j = 0$ et la condition aux limites est $w(j, r) = 0$ pour $r = R$. Pour intégrer l'équation différentielle (28), posons :

$$w(j, r) = J(j) \cdot G(r) \quad (29)$$

en introduisant cette expression dans (28), nous obtenons :

$$\frac{6}{A^2} \cdot \frac{J'(j)}{J(j)} = \frac{G''(r)}{G(r)} + \frac{2\,G'(r)}{r\,G(r)}$$

Les deux fonctions $J(j)$ et $G(r)$ étant indépendantes, cette égalité n'est possible que si les deux membres sont égaux à une constante que nous posons égale à $-K^2$.

Nous obtenons alors les deux équations différentielles ordinaires :

$$\frac{6}{A^2} \cdot \frac{J'(j)}{J(j)} = -K^2 \quad (30)$$

$$rG''(r) + 2\,G'(r) = -K^2\,rG(r) \quad (31)$$

(30) peut être résolue immédiatement, donnant :

$$J(j) = c\,e^{-\frac{A^2 K^2 j}{6}} \quad (32)$$

où c est une constante. Une solution de (31), d'autre part, est donnée par :

$$G(r) = \frac{1}{r}(c' \sin Kr + c'' \cos Kr) \quad (33)$$

où c' et c'' sont des constantes.

En tenant compte de la condition aux limites : $w = 0$ pour $r = R$, nous avons :

$$c'' = 0 \quad \text{et} \quad K = \frac{n\pi}{R} \qquad n = 1, 2, 3... \quad (34)$$

En introduisant (32), (33) et (34) dans (29), nous obtenons une solution du type :

$$w(j, r) = F_n\,e^{-\frac{A^2 n^2 \pi^2 j}{6 R^2}} \frac{1}{r} \sin \frac{n\pi r}{R} \quad \text{où} \quad F_n = cc'.$$

En vertu du principe des superpositions, nous aurons :

$$w(j, r) = \frac{1}{r}\sum_{n=1}^{\infty} F_n\,e^{-\frac{A^2 n^2 \pi^2 j}{6 R^2}} \sin \frac{n\pi r}{R} \quad (35)$$

La condition initiale exige :

$$w(0, r) = 1$$

nous avons donc :

$$\sum_{n=1}^{\infty} F_n \sin \frac{n\pi r}{R} = r$$

La théorie des séries de FOURIER donne pour le coefficient F_n :

$$F_n = \frac{2\,R}{n\,\pi}(-1)^{n+1} \quad (36)$$

Nous obtenons finalement de (35) et (36) :

$$w(j, r, R) = \frac{2\,R}{r}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{1}{n\pi}\,e^{-\frac{A^2 n^2 \pi^2 j}{6 R^2}} \cdot \sin\frac{n\pi r}{R} \quad (37)$$

En remplaçant j par N, nous avons :

$$w(N, r, R) = \frac{2\,R}{r}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{1}{n\pi}\,e^{-\frac{A^2 n^2 \pi^2 N}{6 R^2}} \cdot \sin\frac{n\pi r}{R} \quad (38)$$

$w(N, r, R)$ est donc la probabilité qu'une molécule, dont l'origine est à la distance r du centre d'une sphère de rayon R, ne quitte pas cette sphère.

Faisons tendre r vers 0 ; nous obtenons :

$$w(N, r = 0, R) = 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\,e^{-\frac{A^2 n^2 \pi^2 N}{6 R^2}} \quad (39)$$

$w(N, r = 0, R)$ exprime donc la probabilité pour qu'une molécule à longue chaîne linéaire, dont l'origine se trouve au centre d'une sphère de rayon R, ne quitte pas cette sphère. Cette fonction se trouve représentée par la figure 7, courbe 2.

b) *Probabilité pour que la valeur de R soit comprise entre R-dR et R.*

En différenciant la fonction $w(N, r = 0, R)$, nous obtenons :

$$w(N, r = 0, R) - w(N, r = 0, R - dR) = \frac{\partial w(N, r = 0, R)}{\partial R}\,dR$$

$$= W(R)\,dR = \frac{2}{3}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{A^2 n^2 \pi^2 N}{R^3}\,e^{-\frac{A^2 n^2 \pi^2 N}{6R^2}}\,dR \quad (40)$$

$W(R)dR$ exprime donc la probabilité pour que R ait des valeurs comprises entre R-dR et R (voir fig. 10). Cette fonction se trouve représentée par la figure 8, courbe 2.



Fig. 10. — Molécule dont l'origine se trouve au centre d'une sphère de rayon R, et dont le point le plus éloigné de l'origine se trouve compris entre deux sphères concentriques de rayons R et R-dR.

6. Calcul des moyennes ordinaire et quadratique de R.

Ces moyennes s'expriment mathématiquement par :

$$\overline{R} = \int_0^{+\infty} R\, W(R)\, dR \quad \text{et} \quad \overline{R^2} = \int_0^{+\infty} R^2\, W(R)\, dR$$

Les séries obtenues ne convergeant pas uniformément, il n'est pas possible de calculer ces moyennes par les méthodes ordinaires. La fonction $w(N, r = 0, R)$ donnée par (39), et de laquelle se déduit W(R) par (40), est une fonction à laquelle peut être appliquée une propriété de transformation des fonctions θ_3 semblable à celle effectuée précédemment. On peut écrire :

$$w(N, r = 0, R) = 1 - \theta_3\left(v = \tfrac{1}{2},\ K = \frac{A^2 \pi N}{6\, R^2}\right) \tag{41}$$

A cette fonction θ_3 peut être appliquée la transformation [10] :

$$\theta_3(v', K') = F\, \theta_3(v, K) \tag{42}$$

où :

$$v' = \frac{v}{iK} \quad (42\,a) \qquad K' = \frac{1}{K} \quad (42\,b) \qquad F = \sqrt{K}\, e^{\frac{\pi v^2}{K}} \quad (42\,c)$$

En appliquant la transformation à notre cas, nous obtenons :

$$w(N, r = 0, R) = 1 - \sqrt{\frac{6\, R^2}{A^2 \pi N}}\, e^{-\frac{6\, R^2}{4\, A^2 N}}$$

$$\cdot\, \theta_3\left(v = \frac{6\, R^2}{2\, i\, A^2 \pi N},\ K = \frac{6\, R^2}{\pi A^2 N}\right) = 1 - \sqrt{\frac{6\, R^2}{A^2 \pi N}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{6\, R^2}{NA^2}(n - \frac{1}{2})^2} \tag{43}$$

a) *Calcul de la moyenne ordinaire de R.*

Cette moyenne s'exprime par :

$$\overline{R} = \int_0^{+\infty} R\, W(R)\, dR.$$

En intégrant par parties, posant :

$$\overline{R} = \int u\, dv,\ u = R,\ dv = W(R)\, dR = \frac{\partial w(N, r = 0, R)}{\partial R}\, dR$$

on obtient :

$$\overline{R} = \int_0^{+\infty} [1 - w(N, r = 0, R)]\, dR \tag{44}$$

En tenant compte de la relation (43), nous pouvons écrire aussi :

$$\overline{R} = \int_0^{+\infty} [1 - w(N, r = 0, R)]\, dR$$

$$= \int_0^{+\infty} \sqrt{\frac{6\, R^2}{\pi\, NA^2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{6\, R^2}{NA^2}(n - \frac{1}{2})^2}\, dR \tag{45}$$

La série convergeant uniformément, nous avons le droit d'intervertir les signes $\int$ et Σ :

$$\overline{R} = \sqrt{\frac{6}{\pi\, NA^2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} R\, e^{-\frac{6\, R^2}{NA^2}(n - \frac{1}{2})^2}\, dR \tag{46}$$

La valeur de la moyenne ordinaire est donc :

$$\overline{R} = \sqrt{\frac{6}{\pi\, NA^2}}\, \frac{NA^2}{3} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(2\, n - 1)^2} \tag{47}$$

on a :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(2\, n - 1)^2} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2\, n - 1)^2} = 2\, \frac{\pi^2}{8} \tag{48}$$

ce qui donne :

$$\overline{R} = \sqrt{\frac{\pi^3\, NA^2}{24}} = 1{,}14 \sqrt{NA^2} = 1{,}24\, \overline{h} \tag{49}$$

Cette expression est identique à celle de HOLLINGSWORTH (*loc. cit.*).

b) *Calcul de la moyenne quadratique de R.*

La moyenne quadratique s'écrit :

$$\overline{R^2} = \int_0^{+\infty} R^2\, W(R)\, dR$$

en intégrant par parties, on obtient :

$$\overline{R^2} = 2 \int_0^{+\infty} R\, [1 - w(N, r = 0, R)]\, .\, dR \tag{50}$$

En tenant compte de la relation (43), nous obtenons :

$$\overline{R^2} = 2\sqrt{\frac{6}{\pi NA^2}} \int_0^\infty \sum_{n=-\infty}^{+\infty} R^2 e^{-\frac{6R^2}{NA^2}(n-\frac{1}{2})^2} dR \tag{51}$$

Dans ce cas, on peut aussi intervertir les signes $\int$ et Σ :

$$\overline{R^2} = 2\sqrt{\frac{6}{\pi NA^2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_0^\infty R^2 e^{-\frac{6R^2}{NA^2}(n-\frac{1}{2})^2} dR \tag{52}$$

L'intégrale a donc pour valeur :

$$\overline{R^2} = \frac{4}{3} NA^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \tag{53}$$

La somme de la série $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3}$ peut être exprimée au moyen de la fonction zéta :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} = \left(1 - \frac{1}{2^3}\right)\zeta(3) = 1{,}052 \tag{54}$$

La moyenne quadratique a donc pour valeur : $\overline{R^2} = 1{,}40\ NA^2$. En utilisant la relation $\overline{h^2} = NA^2$, on obtient finalement :

$$\sqrt{\overline{R^2}} = 1{,}18\sqrt{\overline{h^2}} \tag{55}$$

Suivant la relation (55), $\sqrt{\overline{R^2}}$ est de 18 % plus grande que $\sqrt{\overline{h^2}}$ tandis que, d'après la relation (49), la valeur moyenne linéaire de R est de 24 % plus grande que $\overline{h}$. Un résultat analogue a été discuté page 231 équation 17 pour le cas de $\overline{X}$ et $\overline{h}$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Kuhn. — *Koll. Z.* (1934), **68**, 2.

(2) W. Kuhn. — *Koll. Z.* (1936), **76**, 258.

(3) W. Kuhn et F. Grun. — *Koll. Z.* (1942), **101**, 248.

(4) Pour un résumé, voir W. Kuhn, H. Kuhn et P. Buchner. — *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd.* (1951), **25**, 1.

(5) H. Kuhn. — *Helv.* (1948), **31**, 1677 ; voir aussi H. E. Daniels. — *Proc. Cambridge Philos. Soc.* (1941), **37**, 244.

(6) Hollingssworth. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 544.

(7) Voir, par exemple, H. S. Carslan. — *Mathematical Theory of the Conduction of Heat in solids*, Dover Publications, New-York, 1945, p. 61 ; P. Frank et R. V. Mises. — *Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, Vieweg, Braunschweig, 1935, p. 557.

(8) E. Jahnke et F. Emde. — *Dover Publications*, New-York 1945, p, 41.

(9) E. Jahnke et F, Emde. — *l. c.*, p. 42.

(10) E. Jahnke et F. Emde. — *l. c.*, p. 42.

III. - CONSTANTES DE SÉDIMENTATION DES ISOAGGLUTININES $\beta(A_1O)$, $\beta(OO)$ et $\beta(A_1A_1)$

par S. FILITTI-WURMSER, G. AUBEL-LESURE
et R. WURMSER
(Laboratoire de Biologie physico-chimique
de la Faculté des Sciences.
Institut de Biologie physico-chimique, Paris)

Manuscrit reçu le 25-3-53

SOMMAIRE

Les constantes de sédimentation à 20° C des isoagglutinines $\beta(OO)$, $\beta(A_1A_1)$, $\beta(A_1O)$ sont respectivement 6,5, 11 et 15,5 $\times 10^{-13}$. Les poids moléculaires probables sont 170.000, 300.000 et 500.000.

Introduction.

Parmi les questions que soulève l'étude des isohémagglutinines, celle de leur poids moléculaire doit être envisagée tout spécialement. En premier lieu, leur connaissance est nécessaire pour fixer la valeur absolue des constantes d'équilibre avec les groupes agglutinogènes (1). En outre, dans le développement qu'a pris cette série de recherches, l'intérêt s'est porté de plus en plus sur les relations entre la structure des isoagglutinines et le génotype des individus qui les ont formées. A ce point de vue, la variété de dimensions des protéines de même spécificité anti-B que nous avons signalée (2) à propos des agglutinines $\beta(A_1O)$ et $\beta(OO)$ nous a paru particulièrement significative. Nous avons donc été conduits à mesurer aussi la constante de sédimentation de l'isoagglutinine $\beta(A_1A_1)$.

Technique.

La mesure de la vitesse de sédimentation est effectuée suivant la méthode analytique de Tiselius, Pedersen et Svedberg (3). On utilise une ultracentrifugeuse Spinco. La cellule servant aux mesures est séparée en deux compartiments par une cloison métallique perforée sur laquelle on dispose un petit rectangle de papier filtre Watman.

La concentration de l'agglutinine dans le sérum est déterminée par le nombre maximum N_4 d'hématies agglutinées par mm³ à 4° C dans les conditions précédemment décrites (4). Le sérum est ensuite convenablement dilué, puis centrifugé 12 minutes à 10.000 tours par minute avant d'être introduit dans la cellule. L'ultracentrifugation est pratiquée pendant 50 ou 60 minutes à une vitesse de 42.040 ou de 50.740 tours par minute, correspondant à des valeurs de *g* de 126.400 et de 183.400.

Cette opération terminée, on prélève à l'aide d'une seringue le contenu de chaque compartiment. On dose en valeur relative l'isoagglutinine dans ces deux fractions par la détermination du nombre N_4. Le volume du compartiment central de la cellule est de 414 mm³ et celui du compartiment périphérique de 323 mm³. Les quantités de liquide dont on dispose pour le dosage sont donc minimes ; comme il importe de faire plusieurs numérations globulaires à l'hématimètre, on doit diluer de cinq à dix fois le contenu de chaque compartiment.

Le dosage de l'agglutinine est pratiqué : 1° sur le stock de sérum dilué dans lequel on fait la prise qui sera soumise à la centrifugation ; 2° sur les liquides recueillis après centrifugation dans chaque compartiment.

On prépare une série de douze ampoules renfermant chacune une suspension d'hématies et soit du tampon, soit une des solutions *a*, *b* ou *c*, de la manière décrite dans le tableau I.

D'après la valeur N_4 du sérum, on sait quel doit être le nombre N_t d'hématies présentes dans ces mélanges pour que le nombre des hématies agglutinées soit dans le domaine de proportionnalité à la concentration de l'agglutinine.

Les ampoules 10, 11 et 12 servent à connaître avec exactitude le nombre N_t d'hématies B présentes par mm³. Les neuf premières ampoules sont agitées pendant deux heures à 4° C. Dans chacune des douze ampoules, on fait, à l'aide de la pipette hématimétrique, deux prélèvements que l'on dispose sur des hématimètres doubles de Max Lévy. Les lectures

sont faites simultanément avec deux microscopes. On compte les hématies contenues dans les ampoules 10, 11 et 12 et, pour chacun des trois autres groupes, on compte les hématies libres. Toutes les lectures sont faites dans les vingt-cinq carrés de chaque réseau, soit dans trois cents carrés pour chaque groupe de trois ampoules. La différence entre les hématies présentes N_t et les hématies libres à l'équilibre à 4° C permet de calculer, en tenant compte des dilutions, la concentration relative de l'isoagglutinine dans le liquide stock et dans le liquide de chacun des deux compartiments. On obtient enfin, à partir des volumes des deux compartiments, la quantité Δ d'agglutinine qui a traversé la cloison.

TABLEAU I

Solution *a* : 0,2 cm^3 liquide stock + 1,8 cm^3 tampon.
Solution *b* : 0,2 cm^3 liquide central + 1,2 cm^3 tampon.
Solution *c* : 0,2 cm^3 liquide périphérique + 1,8 cm^3 tampon.

Numéros des ampoules	Suspension hématies B cm^3	Solution cm^3			Tampon cm^3
		a	*b*	*c*	
1.2.3.	0,2	0,4	—	—	—
4.5.6.	0,2	—	0,4	—	—
7.8.9.	0,2	—	—	0,4	—
10.11.12.	0,2	—	—	—	0,4

La constante de sédimentation *s* est calculée d'après la formule donnée par TISELIUS, PEDERSEN et SVEDBERG :

$$s = -\frac{1}{2\,\omega^2\,t}\,ln\left(1 - \frac{2\,\Delta}{q\,x\,c_0}\right)$$

où ω est la vitesse angulaire, *t* la durée de l'ultracentrifugation, c_0 la concentration initiale en isoagglutinine, qui est le N_4 du liquide stock, *q* l'aire de la cloison et *x* sa distance radiale.

La vitesse de sédimentation ainsi obtenue est fonction de la température et de la dilution du sérum. Pour la correction de température, nous avons employé les données de SVEDBERG et PEDERSEN [5] afin d'obtenir la constante de sédimentation à 20° C, s_{20}. Pour déterminer la constante de sédimentation à dilution infinie, on porte en ordonnées les constantes ainsi trouvées et en abscisses les différences d'indice de réfraction Δn entre le sérum dilué et le tampon phosphate ayant servi aux dilutions [NaCl 8 g, KH_2PO_4 1,35 g et $Na_2HPO_4(12\ H_2O)$ 20,28 g pour un litre].

La droite passant par les différents points est calculée par la méthode des moindres carrés et son intersection avec l'axe des ordonnées donne la valeur de s_{20}, pour une dilution infinie.

Résultats expérimentaux.

L'étude antérieure des énergies de fixation des isoagglutinines anti-B sur l'agglutinogène B a porté sur les sérums de trente individus A_1O, de six individus A_1A_1, de huit individus OO. Les hématies B provenaient de soixante individus BO et de onze individus A_1B. On peut donc admettre que les différences d'enthalpies trouvées [1] sont bien caractéristiques des isoagglutinines $\beta(A_1O)$, $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$.

Les déterminations des constantes de sédimentation que nous rapportons dans le présent travail ont été effectuées sur les sérums de quatre individus A_1O, quatre individus A_1A_1 et quatre individus OO pris parmi le lot des sérums déjà différenciés au point de vue énergétique.

Sur les sérums OO, deux séries de mesures ont été faites afin de rechercher si la vitesse de sédimentation de β(OO) n'est pas influencée par la présence des isoagglutinines anti-A. La première série porte sur ces sérums sans traitement préalable. Dans la deuxième série, les sérums ont été privés des isoagglutinines anti-A par absorption. Pour cela, on a agité à 4° C les sérums OO avec des hématies A_1. On n'a trouvé aucune différence entre les deux séries de mesures.

Les tableaux II, III et IV présentent pour chaque sorte de sérum étudié un type d'expérience. On y a indiqué pour chacun des deux compartiments de la cellule la concentration relative en isoagglutinine N_4 et le produit de cette concentration par le volume, c'est-à-dire la quantité d'agglutinine avant et après centrifugation. On voit sur ces tableaux que la somme des quantités contenues dans chaque compartiment à la fin de l'ultracentrifugation est égale à la valeur de la concentration initiale de l'agglutinine totale à 2 % près. Ce qui montre la précision de la méthode.

TABLEAU II

Constante de sédimentation de $\beta(A_1O)$
1 vol. sérum + 1 vol. tampon phosphate. $\Delta n = 0.0063$
50 minutes à 50.740 tours. Température : 19.7° C.

Compartiment de la cellule	N_4 par $mm^3 \times 10^{-6}$		N_4 par mm^3 × volume du compartiment $\times 10^{-9}$	
	initial	final	initial	final
Central	4,55	2,40	1,88	0,99
Périphérique .	4,55	7,55	1,46	2,43

$s_{20} = 7,55 \times 10^{-13}$

TABLEAU III

Constante de sédimentation de $\beta(A_1A_1)$
1 vol. sérum + 1,5 vol. tampon phosphate. $\Delta n = 0.0057$
50 minutes à 50.740 tours. Température : 23° C.

Compartiment de la cellule	N_4 par $mm^3 \times 10^{-6}$		N_4 par mm^3 × volume du compartiment $\times 10^{-9}$	
	initial	final	initial	final
Central	4,1	3,4	1,69	1,40
Périphérique .	4,1	4,9	1,32	1,58

$s_{20} = 2,24 \times 10^{-13}$

TABLEAU IV

Constante de sédimentation de $\beta(OO)$
1 vol. sérum + 1,5 vol. tampon phosphate. $\Delta n = 0.0057$
50 minutes à 50.740 tours. Température : 20.1° C.

Compartiment de la cellule	N_4 par $mm^3 \times 10^{-6}$		N_4 par mm^3 × volume du compartiment $\times 10^{-9}$	
	initial	final	initial	final
Central	4,6	3,45	1,90	1,42
Périphérique .	4,6	6,0	1,48	1,93

$s_{20} = 3,70 \times 10^{-13}$

Les valeurs des constantes de sédimentation trouvées pour les trois sortes d'agglutinines à différentes dilutions sont représentées dans la figure 1. Les droites sont celles calculées par la méthode des moindres carrés. Les valeurs respectives des pentes de ces droites sont : pour $\beta(A_1O)$ 1,21, pour $\beta(A_1A_1)$ 1,36 et pour $\beta(OO)$ 0,48.

Nous n'avons pas trouvé de différences de densité ni de viscosité significatives entre les sérums dilués A_1O, A_1A_1 et OO de même indice de réfraction. Les valeurs des constantes de sédimentation extrapolées à dilution infinie sont respectivement :

Isoagglutinines	s_{20}
$\beta(A_1O)$	15.5×10^{-13}
$\beta(A_1A_1)$	11×10^{-13}
$\beta(OO)$	6.5×10^{-13}

En faisant les hypothèses d'usage quand on ne connaît que les constantes de sédimentation, on trouve que les poids moléculaires probables de ces trois isoagglutinines sont respectivement : 500.000 pour $\beta(A_1O)$, 300.000 pour $\beta(A_1A_1)$ et 170.000 pour $\beta(OO)$.

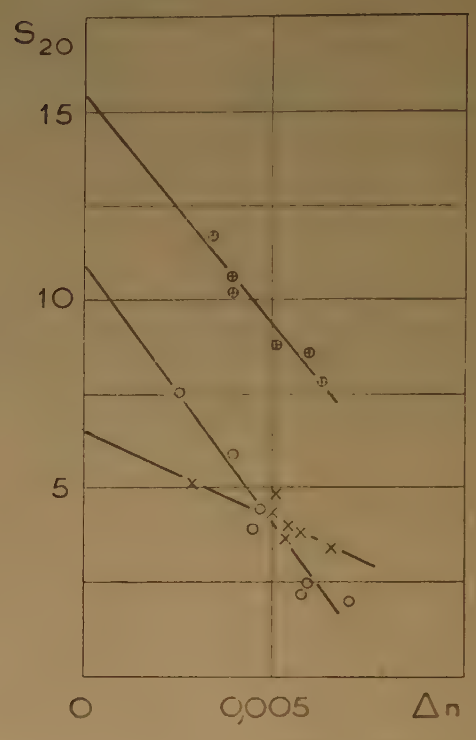


Fig. 1. — ⊕ $\beta(A_1O)$; × $\beta(OO)$; ○ $\beta(A_1A_1)$

Conclusions.

Un résultat essentiel de ces déterminations est la mise en évidence parmi les diverses isoagglutinines β de caractères distinctifs autres que ceux, d'ordre énergétique, qui avaient fait découvrir leur pluralité [1]. Ces données nouvelles sont-elles susceptibles d'éclairer le problème que pose précisément cette pluralité ?

HALDANE [6] a insisté sur la condition nécessaire pour qu'une substance soit considérée comme le produit immédiat d'un gène : il faut que la présence d'un allèle entraîne la présence au moins potentielle de la substance. En ce qui concerne les protéines, PAULING, ITANO, SINGER et WELLS [7] ont trouvé une modification moléculaire produite par un changement d'allèle dans un seul gène impliqué dans la synthèse. La carboxyhémoglobine des hématies falciformes se distingue de la carboxyhémoglobine normale à pH 6.9 dans un tampon phosphate de

force ionique 0,1, la première se déplaçant comme un ion positif, tandis que la deuxième se déplace comme un ion négatif. Les individus hétérozygotes [8] ont les deux sortes d'hémoglobine, l'hémoglobine anormale variant entre 24 et 43 %.

Dans le cas des isoagglutinines, la situation est autre. Nous avons des agglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$ d'une part, et l'hybride $\beta(A_1O)$ d'autre part qui est distincte des deux premières. Or, les mesures des constantes de sédimentation confirment la présomption que les différences ne portent pas sur les groupes spécifiques de la molécule. On peut se représenter que chaque allèle contrôle la formation d'un précurseur protéique caractérisé par ses dimensions. Le précurseur de l'hybride dont le poids moléculaire est, à la précision des mesures, exactement la somme des poids moléculaires de $\beta(OO)$ et $\beta(A_1A_1)$ résulterait de l'union des précurseurs O et A_1.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 419 et 1952, **49**, 550.

(2) R. Wurmser, S. Filitti-Wurmser et G. Aubel-Lesure. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2392.

(3) A. Tiselius, K. O. Pedersen et Th. Svedberg. — *Nature*, 1937, **140**, 848.

(4) S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand. — *Arch. Sciences Physiologiques*, 1947, **1**, 151.

(5) Th. Svedberg et K. O. Pedersen. — *Ultracentrifugal studies on serum and serum fractions*. Upsala, 1942.

(6) J. B. S. Haldane. — *New paths in Genetics*. Allen et Unwin, London, 1942.

(7) L. Pauling, H. A. Itano, S. J. Singer et J. C. Wells. — *Science*, 1949, **110**, 543.

(8) J. G. Wells et H. A. Itano. — *Federation proceedings*, 1950, **9**, 245.

IV. - SUR L'ISOAGGLUTININE $\beta(A_1A_1)$

par S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER

Laboratoire de Biologie physico-chimique de la Faculté des Sciences de Paris
Institut de Biologie physico-chimique.

Manuscrit reçu le 1-4-53.

SOMMAIRE

On étudie, au moyen de numérations hématimétriques, l'équilibre entre les groupes agglutinogènes des hématies B et l'isoagglutinine $\beta(A_1A_1)$ présente dans les sérums d'individus de génotype A_1A_1. Les constantes d'équilibre à 37°, 25° et 4° C sont : $K_{37} = 5 \times 10^6$, $K_{25} = 8 \times 10^6$ et $K_4 = 2 \times 10^7$ en litre/mole. L'enthalpie et l'entropie de la réaction sont respectivement — 6.500 calories et + 8 calories/degré.

INTRODUCTION.

Au cours de notre étude sur les propriétés physico-chimiques [1] des sérums de vingt-deux individus du sous-groupe A_1, nous avions trouvé que deux de ceux-ci différaient des autres par la chaleur de fixation de l'isoagglutinine anti-B sur l'agglutinogène B.

Selon les données de THOMSEN, 78 % des individus du sous-groupe A_1 ont un génotype A_1O. On avait tout lieu de penser que les vingt sérums semblables appartenaient au génotype A_1O et nous l'avons vérifié pour des cas certains de combinaisons (mère A_1B et père B) et (mère B et père A_1). Pour les deux autres sérums, on pouvait hésiter entre les génotypes homozygote A_1A_1 et hétérozygote A_1A_2.

Grâce au Dr M. BESSIS, nous avions pu faire une étude énergétique [1] des isoagglutinines anti-B des sérums d'une famille où tout faisait prévoir que l'un des parents appartenait au génotype A_1A_1. En effet, le père, la mère et les six enfants étaient tous du sous-groupe A_1. En étudiant le sérum du père, on a trouvé que la chaleur de fixation de l'isoagglutinine anti-B est égale à celle de l'isoagglutinine $\beta(A_1O)$. On pouvait donc se permettre d'attribuer à la mère le génotype A_1A_1. L'isoagglutinine du sérum de la mère se fixe sur l'agglutinogène B avec une enthalpie égale à celles des deux sérums aberrants qui, par conséquent, devaient être A_1A_1.

Pour plus de certitude, nous avons cherché à étudier l'isoagglutinine anti-B du sérum d'un individu de génotype A_1A_1 certain. Le cas idéal est celui où les deux parents sont du génotype A_1B car, dans ce cas, si l'enfant est du sous-groupe A_1, il ne peut être que du génétype homozygote A_1A_1. Nous avons eu cette opportunité grâce à l'obligeance du Dr R. R. RACE, du Lister Institut, et du Dr PICKLES, de Cambridge, qui nous ont envoyé le sérum d'un homozygote certain A_1A_1. C'était le sérum d'un enfant de père A_1B et de mère A_1B. Il est désigné par T dans ce qui suit.

Dans le présent travail, nous donnons les mesures effectuées sur ce sérum et sur tous ceux dont l'agglutinine anti-B a les mêmes propriétés physico-chimiques. Un de ceux-ci a été différencié parmi dix nouveaux sérums du sous-groupe A_1 provenant du Centre National de Transfusion Sanguine. Le sixième enfin, est le sérum d'une femme du sous-groupe A_1, mère de cinq enfants tous du sous-groupe A_1 dont le père est du groupe O. Nous devons ce sérum à l'amabilité du Dr M. BESSIS.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Dosage en valeur relative de l'isoagglutinine $\beta(A_1A_1)$.

Le dosage s'apparente à celui de l'isoagglutinine $\beta(OO)$ bien que son affinité pour l'agglutinogène soit plus forte [2]. Il est donc utile de s'assurer comme cela a été fait dans l'étude de $\beta(OO)$ que le nombre maximum d'hématies qui peuvent être agglutinées est bien le même pour diverses dilutions. Le tableau I montre comment on opère le titrage.

TABLEAU I

Mélange 0,6 cm³ sérum dilué + 0,3 cm³ suspension hématies			$N_4 \times$ dilution du sérum $\times 10^{-3}$
Hématies par mm³ $\times 10^{-3}$	Hématies agglutinées par mm³ $\times 10^{-3}$	Dilution du sérum	
875	422	1:10	
2.340	821	1:7,5	6.160
2.671	942	1:7,5	7.070
1.006	454	1:15	6.816
1.222	400	1:15	6.000
1.372	416	1:15	6.240
1.164	319	1:20	6.384
1.177	302	1:20	6.040
1.212	306	1:20	6.120

moyenne $\times 10^{-3} = 6.353 \pm 357$

Rapport des nombres maximum d'hématies agglutinées à 4° C et 37° C.

Les sérums sont chauffés à 56° C pendant 50 min. afin de détruire le complément. Après ce traitement, on cherche par une série d'expériences le nombre maximum N_4 des hématies qui peuvent être agglutinées à 4° C et le nombre maximum N_{37} d'hématies qui peuvent être agglutinées à 37° C. Le tableau II indique les résultats obtenus : dans la quatrième colonne figure le rapport N_4/N_{37}. On voit que ce rapport a une valeur moyenne de 1,29.

TABLEAU II

Individus de génotype A_1A_1	Sérums chauffés 50 minutes à 56° C.		
	$N_4 \times 10^{-3}$	$N_{37} \times 10^{-3}$	N_4/N_{37}
P	1.680	1.200	1,40
R	1.780	1.500	1,19
J	6.500	5.000	1,30
T	6.600	5.200	1,27
G	6.900	5.300	1,30
S	17.500	13.600	1,28

Relation entre l'agglutinine fixée et l'agglutinine libre.

Il résulte des recherches antérieures [1] sur les mélanges d'hématies et de sérum que si l'on porte en ordonnée l'inverse de l'agglutinine fixée par hématie et en abscisse l'inverse de l'agglutinine restée libre une fois l'équilibre atteint à une température donnée, on obtient une relation linéaire :

$$\frac{N_t}{N_f} = \frac{6 \times 10^{17}}{m\,\varphi} + \frac{6 \times 10^{17}}{m\,K\,N'_4} \qquad (1)$$

N_t est le nombre d'hématies présentes, N'_4 mesure l'agglutinine restée libre à l'équilibre, N_f correspond à l'agglutinine fixée et s'obtient par la différence $N_4 - N'_4$. Le produit $(N_t/N_f)N'_4$ est une constante.

Dans le tableau III figurent les valeurs moyennes de ce produit pour chacun des cinq sérums. Le troisième, T, est celui dont le génotype A_1A_1 est incontestable. Les déterminations ont été faites à deux températures, 37° C et 25° C, en utilisant les sérums à des dilutions différentes de façon à faire varier la concentration de l'agglutinine. Ainsi, N_4 passe de 890×10^3 à 2.300×10^3, c'est-à-dire que la concentration molaire varie entre $0{,}89 \times 10^{-8}$ M et $2{,}3 \times 10^{-8}$ M.

Dans la figure 1, sont représentés les résultats des dix-neuf mesures effectuées à 37° et des dix-sept mesures effectuées à 25° C.

TABLEAU III

Individus de génotype A_1A_1	$N_4 \times 10^{-3}$	$(N_t/N_f)N'_4 \times 10^{-5}$	
		à 37° C	à 25° C
R	890	2,11 ± 0,27	1,37 ± 0,16
J	1.620	2,41 ± 0,10	1,27 ± 0,20
T	1.650	2,24 ± 0,16	1,34 ± 0,20
P	1.680	1,94 ± 0,11	1,36 ± 0,12
G	2.300	1,89 ± 0,12	1,34 ± 0,18

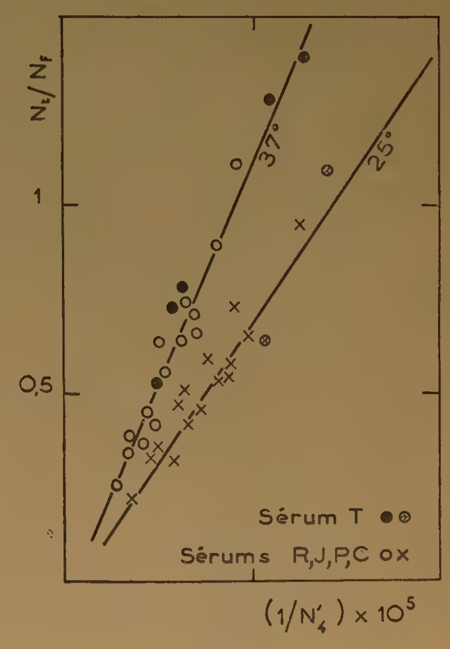


Fig. 1.

En appliquant la méthode des moindres carrés à la totalité de ces mesures, on obtient pour les pentes des droites caractéristiques de l'isoagglutinine $\beta(A_1A_1)$ les valeurs suivantes :

$(2{,}34 \pm 0{,}08) \times 10^5$ à 37° C

$(1{,}53 \pm 0{,}07) \times 10^5$ à 25° C

L'enthalpie calculée à partir du rapport de ces deux résultats est égale à — 6.500 ± 1.100 calories.

Constantes d'équilibre.

Pour obtenir la valeur de la constante d'équilibre à partir de la relation (1), il est nécessaire de connaître le coefficient d'équivalence φ entre les concentrations

relatives d'isoagglutinine exprimées par les nombres N_4, N_f, N'_4 et les molarités qu'ils représentent.

Pour cela, il faut connaître le poids moléculaire de $\beta(A_1A_1)$ et la quantité de cette agglutinine correspondant à un N_f connu. Le poids moléculaire a été évalué à partir de la constante de sédimentation [3]. Il est de l'ordre de 300.000.

Quant au poids d'agglutinine correspondant à une valeur donnée de N_f, il résulte des déterminations qui ont été décrites ailleurs en détail [4]. Elles consistent essentiellement dans le microdosage de l'azote fixé spécifiquement sur des stromas B. Dans 1 cm^3 de sérum de N_4 égal à 1×10^6, il y a 0,44 $\pm$ 0,04 μg d'azote appartenant à l'isoagglutinine $\beta(A_1A_1)$. Le coefficient φ est donc égal à 1×10^{14}.

La pente de la droite représentant la variation de (N_t/N_f) en fonction de $1/N'_4$ à une température θ est inversement proportionnelle au produit mK_θ. Il n'y a que K_θ qui puisse varier avec la température car m est toujours constant puisqu'il est le nombre de groupes agglutinogène B présents sur une hématie [2] et est égal à 5×10^5. En utilisant les valeurs du produit $(N_t/N_f)N'_4$ à chaque température, on obtient les constantes intrinsèques à 37° C, 25° C et 4° C en litre/mole :

$$K_{37} = 5 \times 10^6, \quad K_{25} = 8 \times 10^6 \quad \text{et} \quad K_4 = 2 \times 10^7$$

Energie libre et entropie.

Les variations molaires d'énergie libre et d'entropie à 37° C sont respectivement égales à — 9.500 calories et + 8 calories/degré.

CONCLUSIONS.

La chaleur de réaction obtenue dans ce travail et qui représente le résultat de l'étude de cinq sérums de génotype A_1A_1 ne s'écarte pas beaucoup de la valeur préliminaire qui avait été indiquée antérieurement [1] quand nous ne disposions que des sérums de deux individus.

En ce qui concerne les constantes d'équilibre qui sont mesurées pour la premières fois, elles constituent de nouvelles données caractéristiques de l'isoagglutinine $\beta(A_1A_1)$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 419.

(2) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *J. Chimie Physique*, 1952, **49**, 550.

(3) S. Filitti-Wurmser, G. Aubel-Lesure et R. Wurmser. — *J. Chimie Physique* (sous presse).

(4) Y. Jacquot-Armand et S. Filitti-Wurmser. — *Archives Sc. physiol.* (sous presse).

L'EFFET LYOTROPE. VI.

par M. Jacques DUCLAUX et Mme Charlotte COHN.

Manuscrit reçu le 1-4-53

SOMMAIRE

En vue d'éclaircir le mécanisme de l'effet lyotrope, des essais ont été faits avec l'acide acétique et trois de ses dérivés halogénés. Les résultats montrent que ni la grosseur des ions, ni leur hydratation ne sont des éléments déterminants. L'effet lyotrope est électronique plus qu'ionique. En cherchant à étendre aux solutions la notion d'eau liée, on est en contradiction avec l'expérience.

Le but de ce travail est seulement d'apporter de nouveaux faits relatifs à l'effet lyotrope. Pour une discussion de diverses théories, nous renvoyons à des travaux antérieurs de E. Darmois [1], J. Duclaux [2] et A. Dobry [3].

Bien que de nombreux types d'action lyotrope aient été reconnus, il reste des lacunes dont nous avons essayé de combler quelques-unes. En particulier, le nombre de sels sur lesquels les expériences ont porté est beaucoup trop petit pour qu'on puisse fonder sur eux une loi générale. On s'est borné le plus souvent aux sels usuels : bromures, iodures, sulfates, nitrates, chlorures, thiocyanates.

1. — Il semble naturel de mettre en rapport l'effet lyotrope avec le volume de l'ion. On est ainsi d'accord avec les théories des solutions dérivées de celle de Debye. Plus la charge électrique est près des molécules du liquide et plus elle peut avoir d'action sur elles.

Il est facile de voir si une telle relation existe, en étudiant l'acide acétique et ses dérivés : monochloracétique, trifluor- et trichloracétique. Les molécules ont une constitution très voisine et les mêmes fonctions chimiques. Comme réactif de l'action lyotrope, nous avons pris la solubilisation dans l'eau de la méthyléthylcétone et de l'alcool *n*.butylique, déjà étudiés dans d'autres cas [4]. Nous rappelons que les sels placés à une extrémité de la série lyotrope (thiocyanates, perchlorates, iodures) augmentent la solubilité et rendent le liquide organique miscible à l'eau, tandis que les sels placés à l'autre extrémité (sulfates) favorisent au contraire la démixtion. L'action de l'anion étant compliquée par celle du cation, qui peut être de sens contraire, nous avons opéré uniformément avec les sels acétiques de magnésium qui sont tous très solubles dans l'eau.

Le résultat est très net. L'acétate diminue la solubilité de la méthyléthylcétone et du butanol ; il doit donc être rangé dans la série à côté du sulfate. Au contraire, le trichlor- et le trifluoracétate augmentent la solubilité mutuelle et amènent la miscibilité ; ils doivent être rangés à l'extrémité opposée avec les perchlorates. Pour assurer la miscibilité de 5 cm³ de méthyléthylcétone avec 5 cm³ d'eau à la température ordinaire, il faut :

$2{,}0.10^{-3}$ mol./gr. de trifluoracétate
$1{,}2.10^{-3}$ mol./gr. de trichloracétate
$0{,}9.10^{-3}$ mol./gr. de perchlorate

Pour le *n*.butanol, il faut :

$7{,}7.10^{-3}$ mol./gr. de trifluoracétate
$3{,}5.10^{-3}$ mol./gr. de trichloracétate
$12.\ 10^{-3}$ mol./gr. de perchlorate

Les activités des trois sels sont donc comparables.

Le monochloracétate occupe une position intermédiaire voisine de la neutralité. En solution concentrée, il diminue de moitié la solubilité de la butanone, mais il augmente celle du butanol sans assurer la miscibilité.

A titre comparatif, nous avons étudié par la même méthode un autre sel de constitution voisine : le formiate de magnésium, lui aussi très soluble. Son action est comparable à celle de l'acétate ; il diminue de moitié la solubilité dans l'eau de la butanone et de l'alcool butylique.

Bien que ces résultats soient incomplets, ils donnent un résultat bien net. Si l'on veut mettre en rapport l'effet lyotrope positif (solubilisation) avec la grosseur de l'ion, il faut admettre que cet effet est d'autant plus grand que l'ion est plus gros. Or, une telle relation est impossible pour beaucoup de raisons, dont l'une des plus fortes est que les ions H et I, tous deux à action très forte, sont composés d'un seul atome.

On ne voit pas davantage de relation avec l'hydratation des ions. Les vitesses de transport électrique des ions acétiques sont très voisines :

Acétique	39 à 25°
Monochloracétique	37 à 25°
Trichloracétique	38 à 25°

Si donc on calcule l'hydratation par la méthode de Darmois qui est la plus logique, on trouvera des chiffres voisins ne pouvant pas expliquer la différence considérable d'activité de ces divers ions.

Il paraît beaucoup plus probable que l'effet positif est de nature électronique et non ionique. La constitution électronique des acides trifluor- et trichloracétiques est, en effet, très différente de celle de l'acide acétique beaucoup moins ionisé. Ce qui complique l'étude du problème, c'est que l'effet électronique est toujours plus ou moins masqué par l'effet ionique de précipitation saline calculé par Debye. L'inverse est d'ailleurs aussi vrai, et un effet lyotrope vient toujours troubler l'effet de précipitation qui ne doit jamais exister à l'état pur. Nous n'avons actuellement aucun moyen de les séparer.

2. — Il résulte d'expériences antérieures [4] que, vis-à-vis de la butanone et du *n*-butanol, l'acide perchlorique est plus actif, c'est-à-dire a une action solubilisante plus forte que tous les perchlorates métalliques essayés, ce qui revient à dire que l'ion H est le plus actif des cations. On pouvait espérer que cette activité particulière aiderait à résoudre un problème actuellement sans solution. L'action lyotrope d'un sel est la somme des actions de tous ses constituants, atomes ou ions. Dans cette somme, nous ne savons pas dégager la part de chacun. Mais s'il s'en trouve un qui ait une action particulièrement forte, on pourra admettre à titre de première approximation que l'effet total lui est dû, ce qui permettra de l'étudier à part. Ici, nous constatons que l'hydrogène est particulièrement actif ; il est logique d'espérer que nous pourrons, par exemple, mettre en rapport son activité lyotrope avec son activité thermodynamique. C'est le chemin que l'on suit pour mettre en évidence son rôle catalytique, dans la saponification par exemple, en profitant de ce que le rôle des autres ions présents est négligeable.

Nous avons donc cherché quelle était la quantité absolue de divers acides suffisante pour rendre miscibles 10 cm³ de méthyléthylcétone avec 5 cm³ d'eau à la température ordinaire (tableau I).

Le résultat a été très différent de celui que nous attendions et le but n'a pas été atteint. Il est vrai que tous les acides, sauf le trichloracétique, amènent la miscibilité, mais les différences d'activité restent considérables (plus de 1 à 100) et le rôle de l'anion reste comparable à celui de l'hydrogène. Cependant, le tableau est instructif en ce qu'il ne montre aucune influence de l'activité thermodynamique de l'ion H. Les acides faibles et les acides forts se suivent en désordre ; les faibles sont au milieu et les forts aux deux bouts. Nous nous trouvons ainsi dans une situation anormale. L'effet lyotrope de l'hydrogène est très fort, mais sans aucune relation avec la concentration du proton. C'est une nouvelle raison pour attribuer l'effet lyotrope à autre chose qu'une action ionique et faire intervenir la constitution électronique des molécules.

Tableau I

Acides

Perchlorique	$0{,}15.10^{-3}$	Oxalique	$2{,}5.10^{3}$
Nitrique	0,30.	Chlorhydrique	4,4
Bromhydrique	0,9	Phosphorique	10,1
Citrique	1,0	Sulfurique.........	19,6
Formique..........	1,5	Trichlcracétique ...	non misc.
Acétique	1,7		

3. — On admet souvent que l'effet lyotrope ne s'exerce que sur des molécules polaires. En effet, jusqu'à présent, il n'a été étudié que sur des molécules polaires (gélatine, protéines, alcools, cétones, aminoacides, etc.), mais c'est seulement par raison d'opportunité, parce que les études sur ces corps sont plus faciles. La solubilisation dans l'eau de la méthyléthylcétone est un phénomène très apparent qui peut être montré dans une expérience de cours. Mais cette cétone est déjà assez soluble dans l'eau.

Une augmentation de solubilité dans le rapport de 1 à 3 serait très apparente. Il serait beaucoup plus difficile de mettre en évidence une augmentation dans la même proportion pour un liquide beaucoup moins soluble.

Nous avons mesuré la solubilité du benzène dans l'eau, à la température ordinaire, en présence de quelques sels à effet lyotrope positif (perchlorate de magnésium) ou négatif (sulfate d'ammonium). Les solutions étaient saturées. Le benzène y a toujours été moins soluble que dans l'eau pure. Il semblerait donc que l'effet lyotrope ne se produit pas.

Mais il faut examiner les faits de plus près. La solution saturée de perchlorate de magnésium contient, pour 100 cm³, 73 gr. de sel anhydre et 74 gr. d'eau. Evidemment, il faut rapporter la solubilité du benzène non pas à 100 cm³ d'eau, mais à 74 si l'on admet que le sel est anhydre en solution, et à 39 si l'on admet qu'il fixe autant d'eau que dans l'état d'hydrate solide à 6 H_2O. Le chiffre que nous avons trouvé est intermédiaire entre ceux que l'on calcule en admettant que la solubilité dans cette

eau « libre » est la même que dans l'eau en masse. Ainsi l'effet de précipitation saline serait nul et même un effet lyotrope positif ne serait pas exclu : le sulfate d'ammonium ne semble pas en donner. Des mesures précises seraient nécessaires ; elles sont difficiles en raison de la très faible solubilité du benzène (0,3 pour 100).

Nous ne tirons pas argument du fait connu que le perchlorate d'argent augmente beaucoup, comme il est connu, la solubilité mutuelle de l'eau et du benzène, car cette propriété semble due à l'argent plutôt qu'à l'ion ClO_4 ; elle est d'ailleurs aussi, d'après G. CAUQUIL (5) d'origine électronique et non ionique.

4. — La solubilité du benzène pose, en rapport avec l'effet lyotrope, la question de l'eau *liée*, dite aussi *non solvante*. La considération de l'eau liée est très importante pour les gels colloïdaux ; elle s'applique de la même manière aux solutions ordinaires.

Nous avons cherché si la question de l'eau liée se présentait de manière différente suivant la place des sels dans la série lyotrope, en mesurant la solubilité du saccharose dans des solutions saturées de divers sels.

Des mesures de ce genre ont déjà été faites par KOEHLER ; du tableau qu'il a donné, nous extrayons les chiffres suivants qui représentent le nombre de grammes de saccharose dissous à 31° par 100 gr. d'eau contenus dans la solution saturée de divers sels (6) :

Acétate de potassium	325
Propionate	306
Citrate tripotassique	304
Chlorure de potassium	246
Nitrate de potassium	225
Sulfate de potassium	219
Sulfate de magnésium	120

A la même température, 100 grammes d'eau pure dissolvent 222 grammes de saccharose. Ainsi, pour les quatre premiers sels, non seulement il n'y aurait pas d'eau liée (et par suite pas de précipitation saline), mais le pouvoir solvant de l'eau serait augmenté. Mais dans l'interprétation de ces faits, il faut tenir compte de ce que les trois sels pour lesquels l'augmentation est la plus forte ont une réaction alcaline et peuvent réagir chimiquement sur la saccharose.

Nous avons en conséquence repris cette étude avec quelques sels neutres pris dans la série lyotrope. Nous ne prétendons pas donner de chiffres très précis ; la mesure de la solubilité du saccharose dans les solutions saturées de beaucoup de sels est difficile à cause de la viscosité très considérable. En plus, la température n'a pas été maintenue constante et a varié autour de 18°. Nos chiffres représentent le poids de saccharose en grammes dissous par 10 cm³ de solution à 95 % saturée ; ils sont exacts à 0,5 gramme près.

Sulfate de magnésium	10,5
Nitrate d'ammonium	12,5
Sulfate d'ammonium	13
Perchlorate de magnésium	14
Nitrate de sodium	14,5
Perchlorate de sodium	15
Chlorure de sodium	18
Chlorure de potassium	18,5
Perchlorate de baryum	18
Bromure de potassium	19
Iodure de potassium	20
Bromure de sodium	20

Avec les thiocyanates, la solubilité est très grande, mais la viscosité rend la mesure impossible.

A la même température, 10 cm³ d'eau pure dissolvent 19,3 de saccharose.

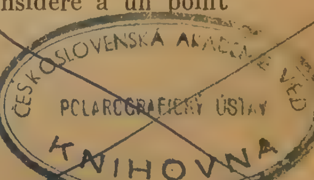
Nous retrouvons en gros la série lyotrope avec les sulfates à un bout et les iodures, bromures, perchlorates et thiocyanates à l'autre. Il faut noter cependant l'inversion du chlorure et du perchlorate de sodium et l'anomalie du perchlorate de magnésium qui normalement devrait se trouver avec les iodures. Ces irrégularités sont le signe d'une légère spécificité.

Pour les quatre derniers sels, il n'y a pas d'eau liée ; la solubilité dans la solution saturée est pratiquement la même que dans l'eau pure bien que cette solution ne contienne que les 7/10e environ de son volume d'eau. Au contraire, le pouvoir solvant de cette eau apparaît comme notablement augmenté.

La solution de perchlorate de magnésium a un pouvoir solvant nettement moindre. Mais elle ne contient que 74 % de son volume d'eau et dissout 14 grammes de saccharose ; le pouvoir solvant de son eau est ainsi le même que celui de l'eau pure et rien n'est lié.

La solution saturée de sulfate de magnésium dissout seulement 10,5 grammes et contient 94 % de son volume d'eau. Le pouvoir solvant de cette eau n'est ainsi que 58 % de celui de l'eau pure et une partie est liée.

Il semblerait, d'après ces résultats, qu'un lien existe entre la place d'un sel dans la série lyotrope et son pouvoir de lier l'eau, considéré à un point



de vue purement expérimental. Mais loin d'éclairer le problème, cette constatation ne fait que le rendre plus obscur. En effet, les sels que nous sommes amenés à concevoir comme ne liant pas l'eau sont les plus solubles. Si le perchlorate de magnésium ne lie pas d'eau en solution, comment expliquer qu'à l'état anhydre, il soit un desséchant aussi actif que l'anhydride phosphorique et que sa dissolution soit très exothermique ? Il nous faudrait une mesure exacte des forces de réseau et de celles qui maintiennent un corps en solution.

Institut de Biologie physico-chimique
Paris

BIBLIOGRAPHIE

(1) Darmois. — *Journ. Chim. phys.*, 1950, **47**, 177.

(2) Duclaux. — *Journ. Chim. phys.*, 1949, **46**, 401.

(3) Dobry. — *Journ. Chim. phys.*, 1953, **50**, 51.

(4) Duclaux et Durand Gasselin. — *Journ. Chim. phys.*, 1938, **35**, 191 et 1940, **37**, 89.

(5) Cauquil et Barrera. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, **124** C.

(6) D'après Landolt. — *Tabellen*, 5e éd., p. 723.

SUR LA THÉORIE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTROLYTIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES

par T. G. OWE BERG
Avesta (Suède).

Manuscrit reçu le 12-1-52.

SOMMAIRE

La conductivité électrolytique des solutions aqueuses d'acides est traitée du point de vue de la cinétique des réactions. On en déduit une formule semi-empirique. Cette formule ainsi que les valeurs trouvées pour l'énergie et l'entropie d'activation indiquent que la vitesse est déterminée par l'orientation des ions H_3O^+ par rotation, comme cela a déjà été proposé par Hückel.

1. Introduction.

La conductivité électrolytique a été traitée déjà (1) du point de vue de la cinétique des réactions en supposant que le processus qui détermine la vitesse de réaction est le transfert d'un proton d'un ion H_3O^+ à une molécule H_2O. Cependant, cette manière de considérer le problème de la conductivité n'a pas encore été appliquée à des solutions d'acides incomplètement dissociées. Donc, ses possibilités n'ont pas été entièrement étudiées ou utilisées. Dans ce mémoire, cette extension de la théorie est traitée d'une manière semi-empirique. Pour des raisons qui seront discutées plus bas, nous sommes conduits à croire, cependant, que le processus gouvernant la vitesse est le changement d'orientation du chemin réactionnel qui caractérise le transfert du proton dans le champ électrique appliqué, non le transfert lui-même du proton. Cette re-orientation se produit par une rotation de l'ion H_3O^+ comme cela a déjà été proposé par Hückel (2).

2. Degré de dissociation de quelques solutions acides.

Evidemment, l'étude de la conductivité des électrolytes incomplètement dissociées exige la connaissance de leur degré de dissociation. Nous sommes donc obligés de limiter la discussion aux solutions aqueuses des acides nitrique, sulfurique, perchlorique et chlorhydrique. Les degrés de dissociation des solutions d'acides nitrique (3) et sulfurique (4) ont été publiées par ailleurs.

Pour m molécules d'eau par molécule d'acide, nous avons trouvé les formules suivantes pour le degré de dissociation α : pour HNO_3 à la température ordinaire, et au-dessus (21°) :

$$(1)\quad \begin{cases} \alpha = 0, & m < 1 \\ \alpha = \dfrac{m-1}{6}, & 1 < m < 3 \\ \alpha = \dfrac{m}{9}, & 3 < m < 6 \\ \alpha = \dfrac{12+m}{27}, & 6 < m < 15 \\ \alpha = 1, & m > 15 \end{cases}$$

pour H_2SO_4 :

$$(2)\quad \begin{cases} \alpha = \dfrac{m}{4}, & m < 4 \\ \alpha = 1 + \dfrac{m-4}{24}, & 4 < m < 28 \\ \alpha = 2, & m > 28 \end{cases}$$

Comme la molécule $HClO_4$ a la même structure que la molécule H_2SO_4, nous pouvons supposer que le degré de dissociation des solutions d'acide perchlorique est, comme pour la dissociation de H_2SO_4 en HSO_4^-:

$$(3)\quad \begin{cases} \alpha = \dfrac{m}{4}, & m < 4 \\ \alpha = 1, & m > 4 \end{cases}$$

Des mesures directes de α par spectres Raman ont été données par Redlich, Holt et Biegeleisen (5), et par Rao (6), les premières à 50°, les autres à 25°. Redlich, Holt et Biegeleisen expliquent la dispersion des valeurs obtenues par la décomposition de l'acide pendant l'exposition. La figure 1 donne les valeurs expérimentales ainsi que la courbe correspondant à la formule (3). Simon, Reuther et Kratzsch (7) ont trouvé par des mesures Raman que l'acide perchlorique est complètement dissocié à 77 % en poids, ce qui correspond à $m = 1{,}7$. D'après ces expériences, nous pouvons conclure que l'acide perchlorique est complètement dissocié pour $m > 4$.

Dans le cas de HCl, la structure de la solution est inconnue et, probablement, mal définie ([8]). Ochs, Guéron et Magat ([9]) ont trouvé, au moyen du spectre Raman, que l'acide chlorhydrique est complètement dissociée au-dessous de 9 *n*.

δ étant une longueur de l'ordre du déplacement du proton. Si E est suffisamment petit, nous pouvons mettre :

$$pE\,\delta \ll \varepsilon_0,\quad pE\,\delta \ll kT,\quad e^{\frac{pE\delta\cos\theta}{kT}} = 1 + \frac{pE\delta}{kT}\cos\theta \tag{7}$$

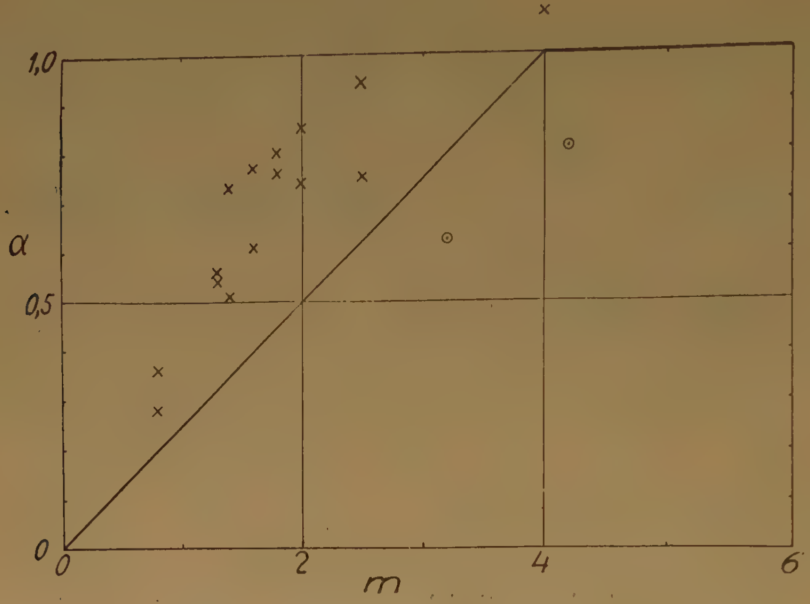


Fig. 1. — Degré de dissociation de l'acide perchlorique. × : Redlich, Holt et Biegeleisen ; ⊙ : Rao.

3. Obtention de l'équation de la conductivité.

a) Nous supposons que la réaction :

$$H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+ \tag{4}$$

commande la vitesse. La concentration des ions H_3O^+ est $c\alpha$. Le nombre des protons transférés par cm^3 et seconde est donc ([1]) ;

$$c\,\alpha\,\frac{kT}{h}\,e^{\frac{\Delta S}{k}}\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

ΔS et ε désignant l'entropie et l'énergie d'activation. Le courant i correspondant dans la direction du champ E est donc :

$$i = p\,c\,\alpha\cos\theta\,\frac{kT}{h}\,e^{\frac{\Delta S}{k}}\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{5}$$

p désignant la charge du proton, θ l'angle entre le chemin réactionnel de transfert du proton et le champ. Pour ε, nous pouvons écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - p\,E\,\delta\cos\theta \tag{6}$$

Cela donne :

$$i = E\,\frac{p^2\,\delta}{kT}\,c\,\alpha\,\frac{kT}{h}\cos^2\theta\;e^{\frac{\Delta S}{k}}\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \tag{8}$$

En prenant la moyenne sur θ de 0 à 2π, nous obtenons :

$$\varkappa = \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{\pi\,p^2\,\delta}{h}\,c\,\alpha\,e^{\frac{\Delta S}{k}}\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \tag{9}$$

ou :

$$\varkappa = A\,c\,\alpha\,e^{\frac{\Delta S}{k}}\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \tag{10}$$

b) Nous supposons que la vitesse est déterminée par l'orientation du chemin réactionnel qui caractérise le transfert du proton dans le champ. Ce chemin est une liaison hydrogène. Hückel ([2]) a supposé que l'ion H_3O^+ tout entier subit une rotation lors de cette réorientation. Nous acceptons ce mécanisme pour des raisons qui seront discutées dans le paragraphe 6. Soit μ le moment dipolaire de l'ion H_3O^+. La concentration de ces dipôles est $c\alpha$ et le

nombre de dipôles dans la direction du champ est $c\alpha\frac{\mu E}{3kT}$ si les dipôles sont entièrement libres de se tourner. Si ε est l'énergie d'activation et F' et F les fonctions de partition de l'état activé et de l'état initial, le nombre de dipôles par cm³ dans la direction du champ est :

$$c\alpha\frac{\mu E}{3kT}\frac{F'}{F}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Nous supposons, pour simplifier, que le transfert du proton par ce chemin a une entropie et une énergie d'activation négligeables. Cette supposition n'entraîne pas de limitation importante parce que l'énergie d'activation, si elle existe, s'additionne simplement à ε, tandis que l'entropie doit être indépendante de la température et de la concentration de l'acide et peut donc être incluse dans la constante A de la formule (14). Donc, cette supposition n'a aucune influence sur la formule finale (14). Le courant est proportionnel à :

$$p\frac{kT}{h}c\alpha\frac{\mu E}{3kT}\frac{F'}{F}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{11}$$

Donc :

$$\varkappa = \frac{\partial i}{\partial E} = A\frac{p}{3h}c\alpha\frac{F'}{F}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{12}$$

où A est une constante.

Pour le calcul de $\frac{F'}{F}$ nous devons trouver les fonctions de partition individuelles des divers degrés de liberté. Elles ne peuvent être évaluées avec exactitude. Même un effort vers une approximation par cette voie conduirait à des expressions dont la complexité voilerait l'essentiel. Nous nous servirons plutôt d'une notion, trop simplifiée généralement, d'après laquelle il n'y a que des degrés de liberté vibratoires dans l'état initial. Pour les fonctions de partition vibratoires, nous prenons les fonctions classiques $\frac{kT}{h\nu}$. Ces fonctions sont exactes seulement si $T \gg \frac{h\nu}{k}$, c'est-à-dire pour des vibrations dont $\nu \ll \frac{kT}{h}$ ou $\tilde{\nu} \ll \frac{kT}{hc}$. Avec $T = 300$ et les valeurs de k, h et c, nous trouvons $\tilde{\nu} \ll 200\ \text{cm}^{-1}$. Pour contrôler la précision de cette approximation, nous considérons la chaleur spécifique de l'eau C_p. Si n est le nombre de degrés de liberté, la théorie classique donne : $C_p = (n+1)R$. En remplaçant C_p par sa valeur 18, nous obtenons $n = 8$. En toute rigueur :

$$C_p = R + \frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln F\right]$$

Comme C_p varie de moins de $\pm$ 0,2 % dans le domaine 0 à 75°, nous pouvons conclure que les fonctions de partition classiques ne sont pas trop inexactes pour notre travail.

Si une liaison est rompue, la vibration correspondante disparaît. Par conséquent, F' doit contenir une puissance de T plus petite que F. Si n est la réduction du nombre de degrés de liberté dans le passage de l'état initial à l'état activé, le rapport F'/F doit contenir le facteur T^{-n}.

Le rapport F'/F dépend aussi de la probabilité de structure de l'état activé, qui entre dans F'/F par le facteur $e^{\frac{\Delta S}{R}}$, ΔS étant l'entropie d'activation. ΔS est une fonction de la concentration. On obtient ainsi :

$$\frac{F'}{F} = \frac{A}{T^n}e^{\frac{\Delta S}{R}} \tag{13}$$

où A est une constante.

Les valeurs de n et de ΔS vont être déterminées par comparaison avec les données expérimentales. En le faisant, on doit se souvenir que l'approximation (13) doit être d'autant plus exacte que la température est plus élevée.

Posant (13) dans (12), nous obtenons :

$$\varkappa = A\frac{c\alpha}{T^n}e^{\frac{\Delta S}{R}}e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \tag{14}$$

Cette formule diffère de (10) principalement par le facteur T^{-n}.

En supposant que A, α, ΔS, n et ε sont indépendants de la température, nous pouvons employer (14) sous la forme :

$$\ln\left(\frac{\varkappa}{c}\cdot T^n\right) = \text{const} - \frac{\varepsilon}{RT} \tag{15}$$

pour déterminer ε. La courbe $\ln\left(\frac{\varkappa}{c}T^n\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ doit être linéaire avec une pente égale à $-\frac{\varepsilon}{R}$.

Pour l'étude de la variation de la conductivité avec la concentration, il est commode d'introduire une conductivité équivalente effective, définie par :

$$\Lambda^* = \frac{\varkappa}{c\alpha} \tag{16}$$

qui diffère de la conductivité équivalente ordinaire Λ par le facteur $\frac{1}{\alpha}$. Pour $\alpha = 1$, $\Lambda^* = \Lambda$. A dilution infinie $\Lambda^* = \Lambda = \Lambda_\infty$. Nous avons donc, à partir de (14) :

$$\Lambda^* = \frac{A}{T^n} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \tag{17}$$

et :

$$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty} = e^{\frac{\Delta S'}{R}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}} \tag{18}$$

en supposant que A et n sont indépendants de la concentration. Dans l'équation (18), $\Delta S'$ et $\Delta\varepsilon$ désignent les différences :

$$\left\{\begin{array}{l}\Delta S' = \Delta S - \Delta S_\infty \\ \Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_\infty\end{array}\right. \tag{19}$$

Si ε est indépendant de la concentration, $\Delta\varepsilon = 0$. Dans le paragraphe suivant, nous démontrerons que $\Delta S_\infty = 0$. Nous pouvons donc poser $\Delta S' = \Delta S$.

L'entropie ΔS se compose de deux parties : l'entropie de structure ΔS_{struct} et l'entropie thermique ΔS_{th}. Celle-ci peut s'écrire :

$$\Delta S_{th} = \frac{\Delta\varepsilon}{T_0} \tag{20}$$

T_0 étant une constante [10]. Donc, nous pouvons écrire (18) sous la forme :

$$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty} = e^{\frac{\Delta S_{struct}}{R}} e^{\frac{\Delta\varepsilon}{RT_0}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}} \tag{21}$$

Pour $T = T_0$ ou $\Delta\varepsilon = 0$, nous avons simplement :

$$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty} = e^{\frac{\Delta S_{struct}}{R}} \tag{22}$$

Dans tous les cas considérés dans ce qui suit, $\Delta\varepsilon \neq 0$. Dans ce cas, la formule simple (22) n'est valable qu'à $T = T_0$. On trouve des expressions particulièrement simples pour ΔS_{struct} de (22) et des valeurs expérimentales à la température ambiante pour HCl et pour $HClO_4$ dans le domaine entier de dissociation complète, et pour HNO_3 dans le domaine $3{,}6 < c < 12{,}5$ n. Cela semble indiquer que T_0 est la température de préparation de la solution. Mais des expériences préliminaires avec des solutions préparées à des températures différentes ne confirment pas cette conclusion.

Nous préférons laisser cette question ouverte et employer simplement la formule (22) à la température ambiante.

La fonction ΔS_{struct} sera déterminée empiriquement dans le paragraphe 4 et théoriquement dans le paragraphe 6.

4. Comparaison avec les données expérimentales.

a) Détermination de n *et de* ε.

Les données employées sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I

Acide	$ln\,\Lambda T^n = f\left(\frac{1}{T}\right)$ Fig.	ε Fig.	Auteurs
HCl	2	5	OWEN et SWEETON [11]
$HClO_4$......	3	6	BRICKWEDDE [12]
H_2SO_4......	4	7	VINAL et CRAIG [13]

Pour $HClO_4$ et H_2SO_4, nous avons tracé $ln\,\frac{T^n}{\rho d}$ ρ étant la résistivité, $\rho = \frac{1}{\varkappa}$, et d la densité de la solution. Pour séparer les courbes des différentes concentrations, les ordonnées ont été déplacées un peu.

Si n est choisi trop petit, les courbes (15) sont convexes ; si n est choisi trop grand, elles sont concaves. Pour $HClO_4$ de 0 à 50° et pour HCl de 5 à 65°, en prenant $n = 9$, on obtient des droites. Pour H_2SO_4, on obtient des droites au-dessus de 10°. Pour rectifier la courbe correspondant à 25 % H_2SO_4 jusqu'à 0°, il faut prendre n de l'ordre de 20. Les valeurs de ε tracées dans les figures 5, 6 et 7 ont été obtenues avec $n = 9$.

Un examen approfondi des courbes de HCl (fig. 2) montre qu'elles tendent à devenir concaves aux concentrations les plus élevées. Cela peut indiquer que n décroît quand la concentration augmente. En effet, afin de rectifier la courbe pour 18,18 % mol. dans le domaine entier de 5° à 65°, il faut prendre $n = 5$ ou $n = 6$. Les courbes de $HClO_4$ présentent

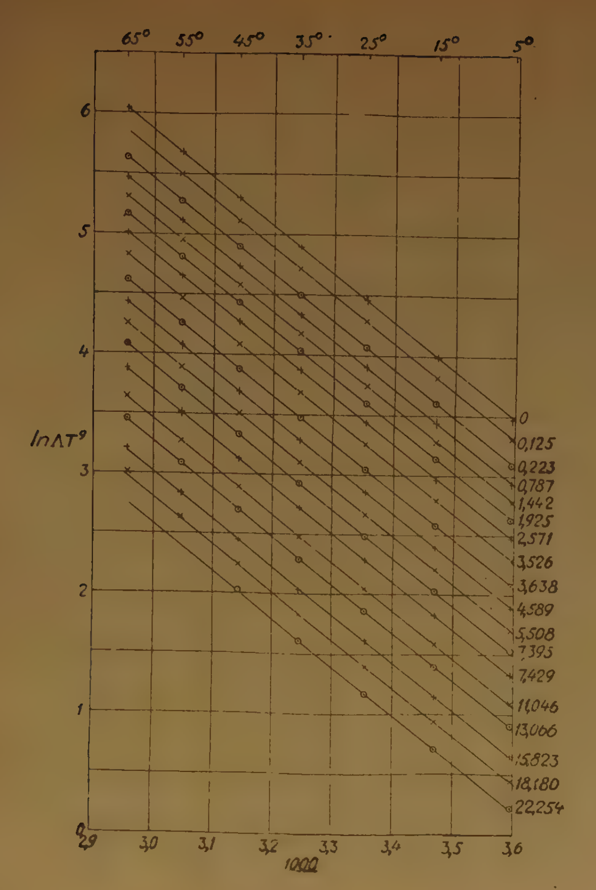


Fig. 2. — $\ln \Lambda T^9 = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ pour HCl à différentes concentrations moléculaires sur les valeurs d'Owen et Sweeton.

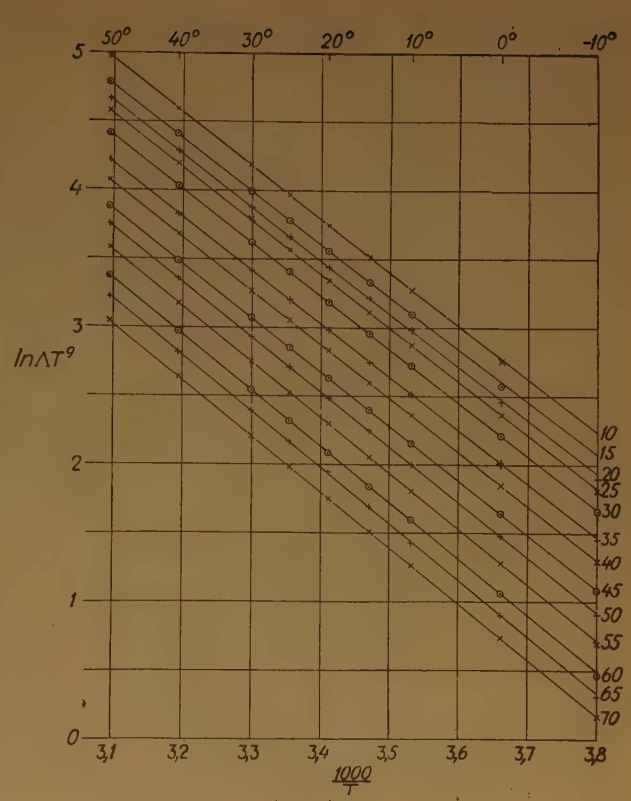


Fig. 3. — $\ln \Lambda T^9 = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ pour $HClO_4$ à différentes concentrations pondérales sur les valeurs de Brickwedde.

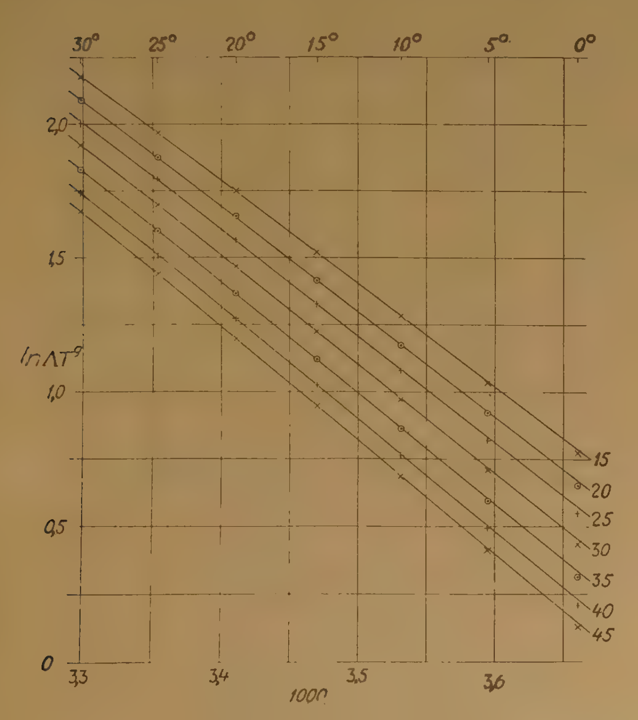


Fig. 4. — $\ln \Lambda T^9 = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ pour H_2SO_4 à différentes concentrations pondérales sur les valeurs de Vinal et Craig.

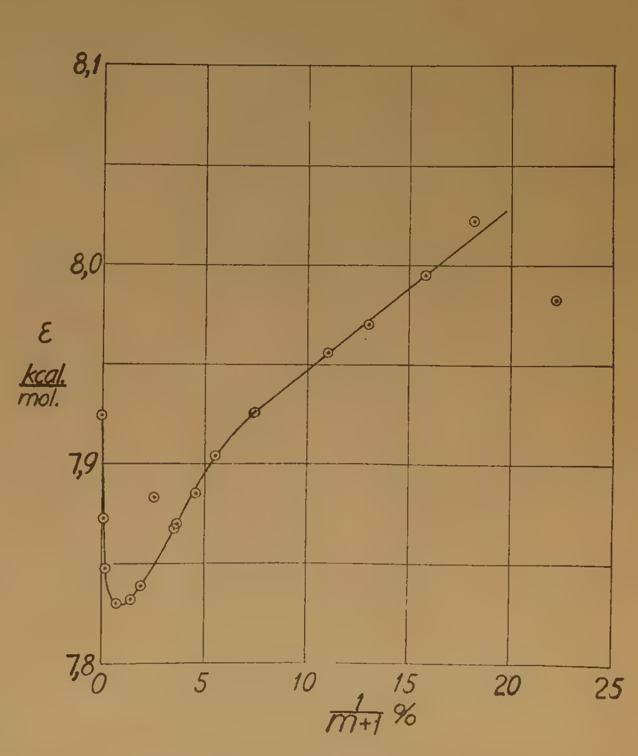


Fig. 5. — $\varepsilon = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour HCl.

une tendance semblable (fig. 3). Ce point sera discuté davantage dans le paragraphe 5.

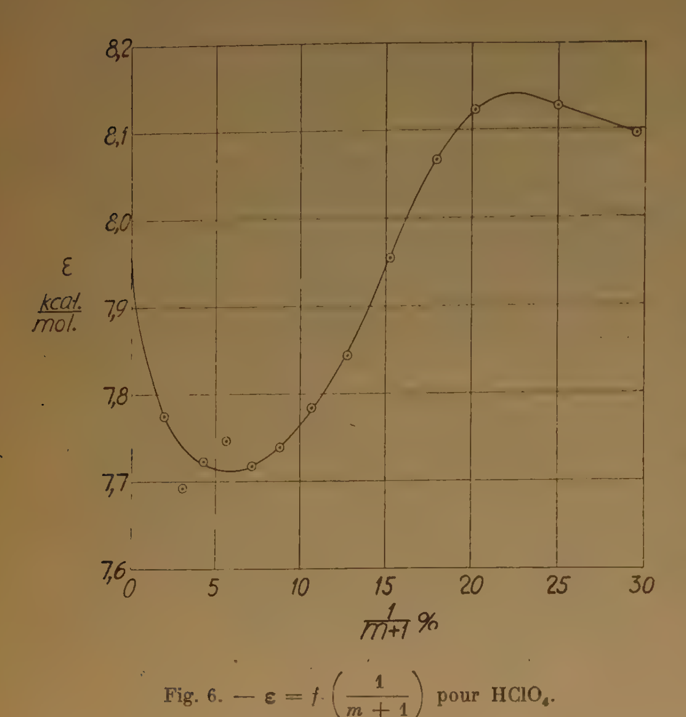


Fig. 6. — $\varepsilon = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour $HClO_4$.

ε_∞ a été tiré des valeurs de Λ_∞ données par OWEN et SWEETON pour HCl et des valeurs de Λ_∞ données par LANDOLT et BÖRNSTEIN [15] pour H_2SO_4 : 383 à 18°, 425,4 à 25° et 591 à 50°. Ces valeurs donnent $\varepsilon_\infty = 7{,}981$ kcal./mol.

Pour HNO_3, nous n'avons pas de données pour tracer la courbe (15). En différentiant (18), on obtient :

$$\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dT} = \frac{1}{T}\left(\frac{\varepsilon}{RT} - n\right) \tag{23}$$

La valeur moyenne de $\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dT}$ dans le domaine $3 < m < 6$ est, d'après KOHLRAUSCH et GROTRIAN [16], égale à 0,0141. Cela donne, en prenant $n = 9$, pour ε la valeur 7,581 kcal./mol. à 18°.

Selon l'équation (23), une variation d'une unité pour n entraîne une variation de 0,6 kcal./mol. environ pour ε. Les écarts entre ε et ε_∞ sont : $\pm$ 0,1 kcal./mol. pour HCl, $\pm$ 0,2 kcal./mol. pour $HClO_4$ et $\pm$ 0,4 kcal./mol. pour H_2SO_4. En raison de l'inexactitude de (13), il est difficile de dire si ces variations sont significatives. On peut conclure, cependant, que ε et n sont respectivement de l'ordre de 8 kcal./mol. et 9.

En déduisant l'équation (15), nous avons supposé α indépendant de la température. Si α croissait lorsque la température diminue, cela expliquerait la convexité des courbes. Mais cet argument ne s'applique pas à des acides complètement dissociés à la température ordinaire. La variation de α pour HNO_3 avec la température a été discutée par ailleurs [3, 14]. On a trouvé que α est indépendant de la température au-dessus de la température ordinaire mais croît, dans un certain domaine de concentration, lorsque la température décroît, phénomène dû à un changement de la structure liquide. Pour HCl, $HClO_4$ et H_2SO_4, il semble raisonnable d'admettre que α est indépendant de la température. La courbure des courbes (15) est probablement due entièrement à l'inexactitude de (13). Il est aussi possible que ε varie un peu avec la température.

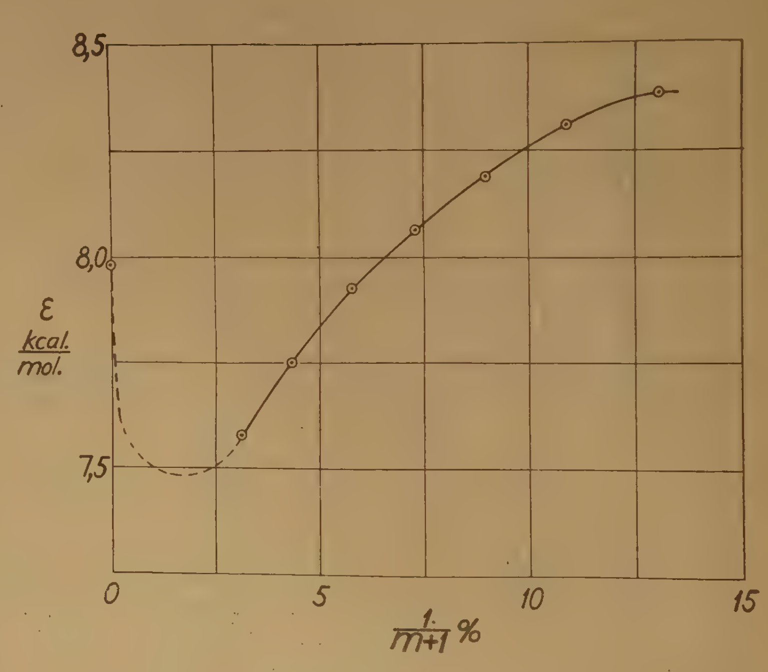


Fig. 7. — $\varepsilon = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour H_2SO_4.

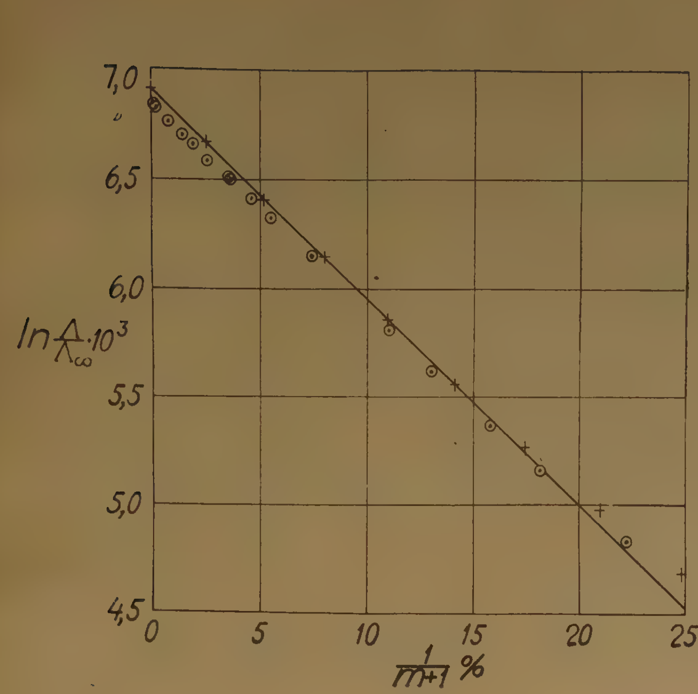


Fig. 8. — $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour HCl à 15° sur les valeurs de Kohlrausch (+) et d'Owen et Sweeton (⊙).

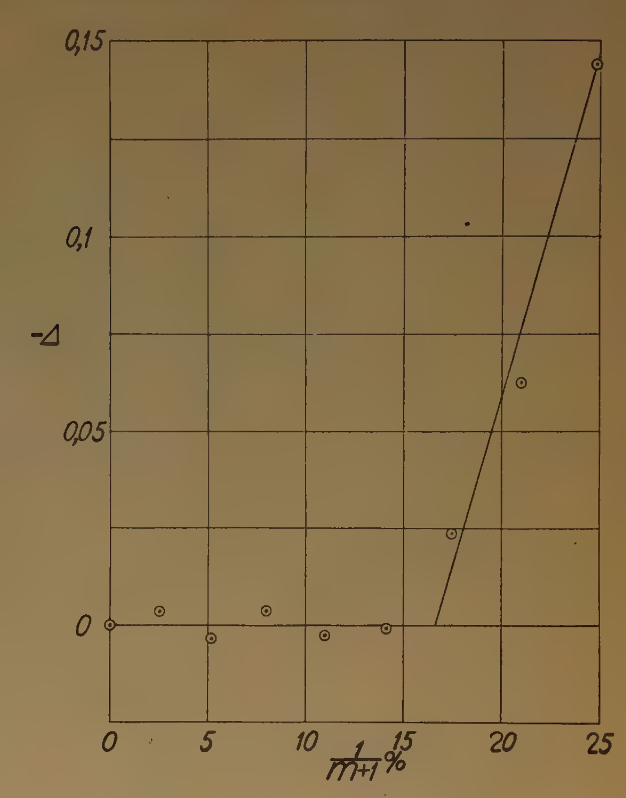


Fig. 9. — $\Delta = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour HCl sur les valeurs de Kohlrausch à 15°.

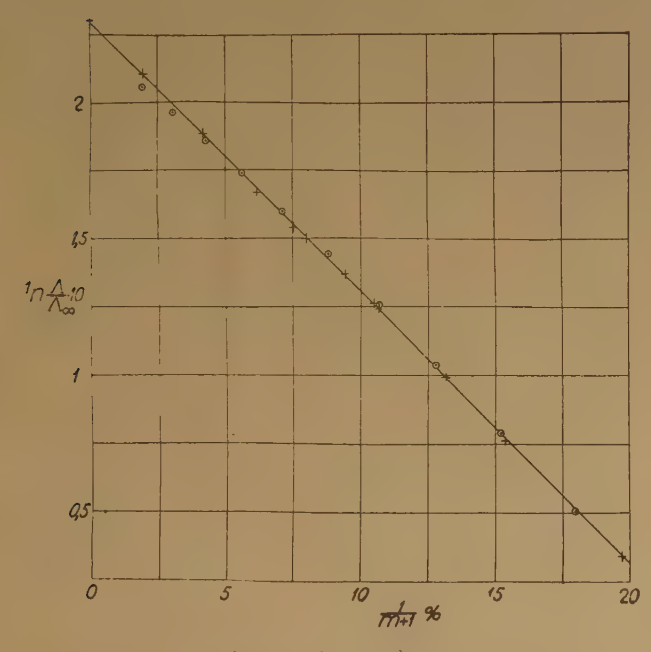


Fig. 10. — $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour $HClO_4$ à 25° sur les valeurs de Brickwedde (⊙) et de Linde (+).

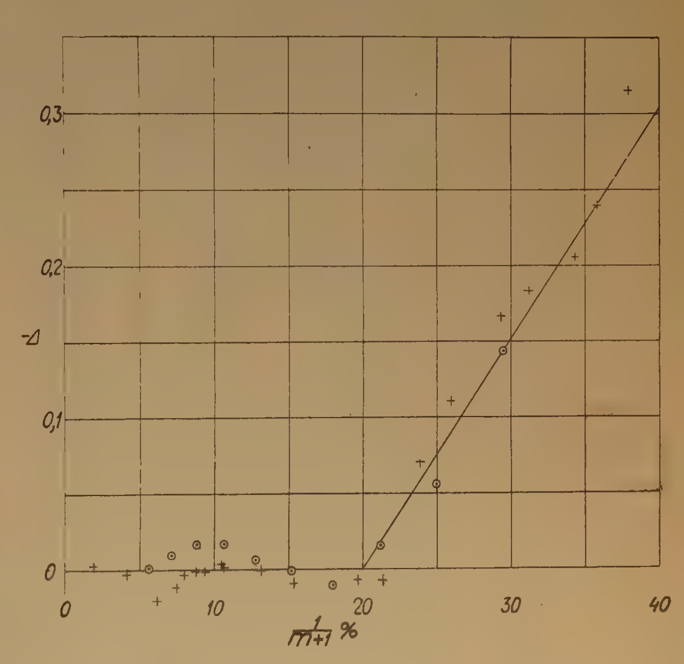


Fig. 11. — $\Delta = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour $HClO_4$ à 25° sur les valeurs de Brickwedde (⊙) et de Linde (+).

b) Détermination de ΔS.

Les données employées sont portées dans le tableau II.

TABLEAU II

Acide	Tableau	Fig.	Temp.	Auteurs
HCl	3	8, 9	15°	KOHLRAUSCH [17], OWEN ET SWEETON [11].
$HClO_4$.	4	10, 11	25°	LINDE [18], BRICKWEDDE [12].
HNO_3 ..	5	12	18°	VELEY ET MANLEY [19], KOHLRAUSCH, [20] KOHLRAUSCH ET GROTRIAN [21].
H_2SO_4 .	6	13	18°	KOHLRAUSCH [16], VINAL et CRAIG [13].

Pour HCl, le degré de dissociation est inconnu aux concentrations les plus élevées. Au-dessous de 9 n, nous pouvons remplacer Λ^* par Λ dans (22) parce que $\alpha = 1$ dans ce domaine. Le tracé dans la figure 8 de $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ en fonction de $\frac{1}{m+1}$, d'après les données de KOHLRAUSCH donne une droite dont l'équation dans le domaine $c < 7{,}7\ n$ est :

$$(24) \qquad ln \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot 10^3 \right) = 6{,}90785 - \frac{9{,}53981}{m+1}$$

L'écart Δ avec cette droite est donné dans le tableau III et tracé en fonction de $\frac{1}{m+1}$ dans la figure 9. Une droite passant par ces points aux trois concentrations les plus élevées donne $\Delta = 0$ à $\frac{1}{m+1} = 16{,}6\ \%$, c'est-à-dire à $m = 5$, correspondant à $c = 9{,}01\ n$.

Les courbes de $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ et de Δ pour $HClO_4$ en

TABLEAU III

Conductivité des solutions de HCl à 15°. $\Lambda_\infty = 361$

% en poids	c mol./litre	m	$\frac{1}{m+1}$ %	$\varkappa \cdot 10^4$	Λ	$ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot 10^3$ exp.	$ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot 10^3$ de (24)	Δ
$\varkappa$ selon KOHLRAUSCH								
0	0	0	0		361	6.90776	6.90785	− 0.00009
5	1.405	38.456	2.53	3948	281.0	6.67001	6.66649	+ 0.00352
10	2.877	18.216	5.20	3602	219.1	6.40836	6.41178	− 0.00342
15	4.420	11.470	8.02	7453	168.6	6.14633	6.14276	− 0.00357
20	6.034	8.046	10.99	7615	126.2	5.85679	5.85942	+ 0.00263
25	7.722	6.072	14.14	7225	93.6	5.55799	5.55892	+ 0.00093
30	9.482	4.723	17.47	6620	69.8	5.26476	5.24124	− 0.02352
35	11.303	3.759	21.01	5910	52.3	4.97604	4.90354	− 0.07250
40	13.182	3.031	24.81	5152	39.1	4.68490	4.54102	− 0.14388
$\varkappa$ selon OWEN et SWEETON :								
	0.069542	798.169	0.125		337.08	6.83920		
	0.069542	798.168	0.125		337.10	6.83926		
	0.069614	797.343	0.125		337.15	6.83941		
	0.124113	447.223	0.223		331.39	6.82218		
	0.440343	126.052	0.787		311.51	6.76031		
	0.812105	68.3486	1.442		293.32	6.70015		
	1.08920	50.9605	1.925		280.91	6.65692		
	1.4646	37.8985	2.571		264.93	6.58314		
	2.0284	27.3645	3.526		242.78	6.51104		
	2.0958	26.4845	3.638		240.15	6.50015		
	2.6695	20.7927	4.589		219.97	6.41238		
	3.2355	17.1554	5.508		201.88	6.32656		
	4.4322	12.5234	7.395		169.24	6.15080		
	4.4545	12.4507	7.429		168.61	6.14648		
	6.8926	8.85301	11.046		119.85	5.80513		
	8.3423	6.65359	13.066		99.14	5.61541		
	10.4334	5.32005	15.823		77.06	5.36346		
	12.3335	4.50844	18.180		62.64	5.15628		
	15.8879	3.49362	22.254		45.17	4.82931		

fonction de $\frac{1}{m+1}$ sont données respectivement dans les figures 10 et 11. Les valeurs de BRICKWEDDE présentent une tendance à tomber au-dessous de la droite dans la figure 10 aux concentrations les plus faibles. En négligeant les valeurs de BRICKWEDDE aux trois concentrations les plus faibles mais en la faisant intervenir pour la dilution infinie, les données de BRICKWEDDE et de LINDE dans le domaine $m > 4$ conduisent à l'équation :

$$ln\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\cdot 10\right) = 2{,}29378 - \frac{9{,}88382}{m+1} \quad (25)$$

L'écart Δ représenté dans la figure 11 est nul pour $m > 4$, c'est-à-dire pour $\alpha = 1$, et augmente rapidement dans le domaine $m < 4$, $\alpha < 1$. Par analogie, nous pouvons conclure que l'écart dans le cas de HCl est dû aussi à une dissociation incomplète et que $\alpha = 1$ au-dessous de $c = 9\ n$, en accord avec le résultat d'OCHS, GUÉRON et MAGAT. D'après les courbes représentant $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty}$ en fonction de $\frac{1}{m+1}$ pour HNO_3 et H_2SO_4, on constate le phénomène suivant : il y a dans les deux cas un domaine dans lequel Λ^* est indépendant de la concentration. Cette valeur constante est 0,12. Pour HNO_3, dans le

TABLEAU IV

Conductivité des solutions de $HClO_4$ à 25° . $\Lambda_\infty = 420$

% en poids	c mol. litre	m	$\frac{1}{m+1}$. %	$\varkappa \cdot 10^4$	Λ	$ln \frac{\Lambda_\infty}{\Lambda} . 10$ exp.	$ln \frac{\Lambda_\infty}{\Lambda} . 10$ de (25)	Δ
$\varkappa$ selon BRICKWEDDE :								
10	1.051	50.188	1.954	3451	328	2.05535		
15	1.624	31.600	3.067	4845	298.3	1.96045		
20	2.236	22.306	4.291	6006	268.6	1.85556		
25	2.887	16.729	5.640	6892	238.7	1.73754	1.73633	— 0.00121
30	3.583	13.012	7.137	7440	207.6	1.59795	1.58837	— 0.00958
35	4.334	10.356	8.806	7686	177.3	1.44018	1.42341	— 0.01677
40	5.140	8.365	10.678	7576	147.4	1.25549	1.23839	— 0.01710
45	6.016	6.816	12.794	7117	118.3	1.03556	1.02924	— 0.00632
50	6.968	5.576	15.207	6447	92.52	0.78972	0.79075	+ 0.00103
55	8.004	4.563	17.976	5580	69.72	0.50663	0.51706	+ 0.01043
60	9.123	3.718	21.195	4748	52.04	0.21434	0.19890	— 0.01544
65	10.326	3.003	24.981	3849	37.27	— 0.11948	— 0.17530	— 0.05582
70	11.594	2.390	29.499	3018	26.03	— 0.47842	— 0.62185	— 0.14343
$\varkappa$ selon LINDE :								
0	0	0				2.30259	2.29378	— 0.00881
10.06	1.05	49.855	1.966	3610	343.8	2.10240	2.09946	0.00294
19.57	2.15	22.981	4.170	5910	274.9	1.87874	1.88162	+ 0.00288
26.85	3.40	15.192	6.176	6870	221.6	1.66321	1.68336	+ 0.02015
31.20	3.72	12.297	7.520	7280	195.7	1.53892	1.55052	+ 0.01160
32.67	3.94	11.493	8.004	7410	188.1	1.49931	1.50268	+ 0.00337
34.94	4.32	10.384	8.784	7537	174.5	1.42426	1.42559	+ 0.00133
36.60	4.58	9.660	9.381	7543	164.7	1.36646	1.36658	+ 0.00012
39.54	5.05	8.528	10.495	7480	148.1	1.26022	1.25647	— 0.00375
39.95	5.13	8.382	10.659	7460	145.4	1.24182	1.24026	— 0.00156
45.80	6.16	6.599	13.160	6980	113.3	0.99237	0.99307	+ 0.00070
50.34	7.03	5.501	15.382	6340	90.18	0.76414	0.77345	+ 0.00931
57.74	8.58	4.081	19.681	5070	59.09	0.34139	0.34855	+ 0.00716
60.20	9.10	3.687	21.336	4560	50.11	0.17655	0.18497	+ 0.00738
63.51	9.94	3.204	23.787	4230	42.56	0.01325	— 0.05728	— 0.07053
66.19	10.60	2.849	25.981	3780	35.66	0.16364	0.27414	0.11050
69.84	11.57	2.408	29.343	3130	27.05	— 0.43998	— 0.60643	— 0.16645
71.74	12.03	2.200	31.250	2740	22.78	— 0.61179	— 0.79491	— 0.18312
74.47	12.75	1.912	34.341	2188	17.16	0.89509	1.10042	— 0.20533
75.70	13.09	1.790	35.842	2024	15.46	— 1.00941	— 1.24878	— 0.23937
77.21	13.50	1.646	37.793	1890	14.00	— 1.09861	— 1.44161	— 0.34300

domaine $3 < m < 6$, α est donné par (1), $\alpha = \frac{m}{9}$.

Donc, une fonction simple ΔS satisfaisante à ces conditions est :

$$\Delta S = \frac{9}{m} \alpha \Delta S_0 \tag{26}$$

avec :

$$e^{\frac{\Delta S_0}{R}} = 0{,}42 \; ; \; \Delta S_0 = -1{,}732 \text{ kcal./mol.}^\circ \tag{27}$$

La courbe tracée dans la figure 12 a été calculée à partir de (22) en tenant compte de (26) et (27).

Plus généralement, nous pouvons écrire :

$$\Delta S = f \alpha \Delta S_0, \tag{28}$$

f étant une fonction de la concentration. La courbe pleine de la figure 13 pour H_2SO_4 a été calculée à partir de (22) et (25) avec :

$$f = \frac{12}{m + 1}. \tag{29}$$

En posant $\Delta S_0 = -1{,}732$ kcal./mol.° dans (24), nous obtenons pour HCl dans le domaine $c < 9{,}04$ n :

$$f = \frac{11}{m + 1}. \tag{30}$$

Tableau V

Conductivité des solutions de HNO_3 à 18° . $\Lambda_\infty = 377$

% en poids	c mol./litre	m	$\frac{1}{m+1}$ %	α	$\varkappa \cdot 10^4$	Λ^*	$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty}$ %	$f\alpha = \frac{9}{m}\alpha$	$(0.42)^{f\alpha}$ %
$\varkappa$ selon Veley et Manley :									
1.30	0.2076	265.56	0.375	1	703	338.6	89.81	0.0339	97.1
3.12	0.5027	108.61	0.912	1	1606	319.5	84.75	0.0829	93.1
5.99	0.9817	54.896	1.79	1	2914	296.8	78.73	0.164	86.7
10,13	1.696	31.031	3.12	1	4531	267.2	70.88	0.290	77.8
15.32	2.641	19.334	4.92	1	6062	229.5	60.88	0.466	66.7
20.11	3.561	13.895	6.71	0.9501	7055	208.5	55.31	0.615	58.6
25.96	4.751	9.976	9.11	0.8139	7630	197.3	52.33	0.734	52.9
30.42	5.710	8.000	11.11	0.7407	7773	183.8	48.75	0.833	48.5
33.81	6.470	6.848	12.74	0.6981	7728	171.1	45.38	0.917	45.2
35.90	6.950	6.245	13.80	0.6758	7618	162.2	43.02	0.974	42.9
39.48	7.789	5.362	15.72	0.5958	7396	159.4	42.28	1.000	42.0
45.01	9.131	4.273	18.96	0.4748	6929	159.8	42.39	1.000	42.0
51.78	10.851	3.257	23.49	0.3619	6190	157.6	41.80	1.000	42.0
53.03	11.175	3.098	24.40	0.3442	6057	157.5	41.78	1.000	42.0
58.20	12.533	2.512	28.47	0.2520	5458	172.8	45.84	0.903	45.7
65.77	14.558	1.820	35.46	0.1367	4495	225.9	59.92	0.676	55.6
69.53	15.574	1.533	39.48	0.0888	4115	297.5	78.91	0.521	63.6
$\varkappa$ selon Kohlrausch et Grotrian :									
6.2	1.017	52.92	1.85	1	3125	307.1	81.46		
12.4	2.108	24.71	3.890	1	5418	257.0	68.17		
18.6	3.276	15.31	6.131	1	6901	210.7	55.89		
24.8	4.535	10.61	8.613	0.8374	7676	202.2	53.63		
31.0	5.873	7.785	11.38	0.7328	7819	181.6	48.17		
37.2	7.300	5.905	14.48	0.6561	7545	157.6	41.80		
43.4	8.801	4.562	17.98	0.5069	6998	156.9	41.62		
49.6	10.376	3.554	21.96	0.3949	6341	154.8	41.06		
55.8	12.000	2.771	26.52	0.2952	5652	159.6	42.33		
62.0	13.640	2.144	31.81	0.1907	4964	190.8	50.61		
$\varkappa$ selon Kohlrausch :									
0.628	0.1	553.5	0.18	1		350	92.84		
3.102	0.5	109.3	0.91	1		324	85.94		
6.107	1	53.78	1.825	1		300	79.58		
11.83	2	26.07	3.694	1		258	68.44		
17.22	3	16.81	5.615	1		220	58.36		
22.31	4	12.18	7.587	0.8956		208	55.17		
27.14	5	9.390	9.625	0.7922		196.8	52.23		
36.12	7	6.186	13.92	0.6873		158.6	42.07		
48.45	10	3.722	21.12	0.4136		158	41.91		

TABLEAU VI

Conductivité des solutions de H_2SO_4 à 18° . $\Lambda_\infty = 383$

% en poids	c mol./litre	m	$\frac{1}{m+1}$ %	α	$\varkappa . 10^4$	Λ^*	$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty}$ %	$\frac{12}{m+1}\alpha$	$(0.42)^f \alpha$ %
$\varkappa$ selon KOHLRAUSCH :									
5	0.5027	103.4	0.958	2	2085	207.4	54.15	0.230	81.9
10	1.088	49.00	2.00	2	3915	179.9	46.97	0.480	66.0
15	1.688	30.850	3.14	2	5432	160.9	42.01	0.754	52.0
20	2.328	21.776	4.39	1.7407	6527	161.12	42.07	0.917	45.1
25	3.010	16.332	5.77	1.5318	7171	157.4	41.10	1.061	39.3
30	3.734	12.703	7.30	1.3628	7388	145.2	37.91	1.193	35.5
35	4.506	10.110	9.00	1.2546	7243	128.1	33.45	1.355	30.9
40	5.325	8.156	10.92	1.1732	6800	108.9	28.43	1.534	26.4
(45)	6.198	6.654	13.07	1.1106	6164	89.55	23.38	1.741	22.1
50	7.129	5.444	15.52	1.0602	5405	71.51	18.67	1.974	18.0
(55)	8.124	4.454	18.34	1.0189	4576	55.28	14.43	2.242	14.2
60	9.188	3.629	21.60	0.9074	3726	44.69	11.67	2.508	11.4
65	10.298	2.931	25.44	0.7329	2905	38.49	10.05	2.237	14.4
$\varkappa$ selon VINAL et CRAIG :									
15	1.688	30.850	3.14	2	5400	160.0	41.78		
20	2.328	21.776	4.39	1.7407	6489	160.1	41.80		
25	3.010	16.332	5.77	1.5318	7138	154.8	40.42		
30	3.734	12.703	7.30	1.3628	7380	145.0	37.86		
35	4.506	10.110	9.00	1.2546	7246	128.2	33.47		
40	5.325	8.156	10.92	1.1732	6817	109.1	28.49		
45	6.198	6.654	13.07	1.1106	6219	90.35	23.59		

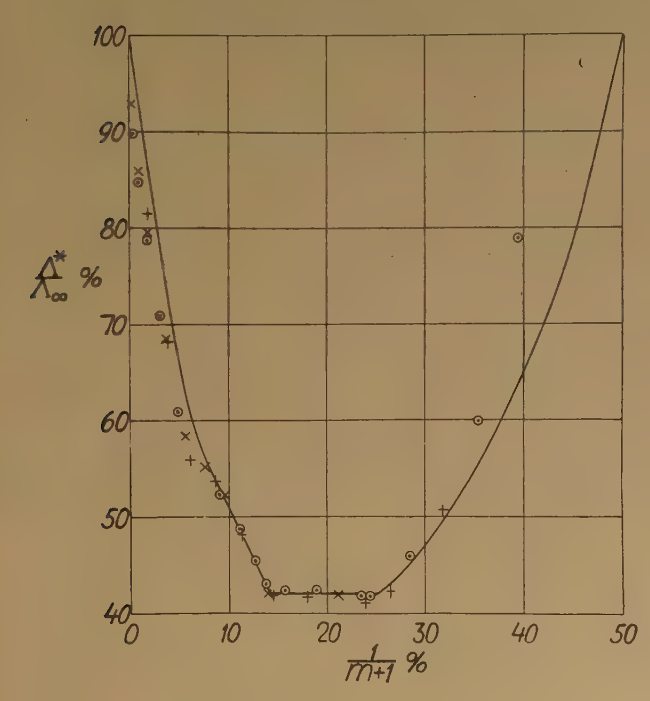


Fig. 12. — $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty} = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour HNO_3 à 18° sur les valeurs de VELEY et MANLEY (⊙), de KOHLRAUSCH (×) et de KOHLRAUSCH et GROTRIAN (+).

En raison de la similitude entre H_2SO_4 et $HClO_4$, nous pouvons supposer que (29) est valable pour $HClO_4$ aussi. En remplaçant dans l'équation (25) les termes calculés en utilisant (29), il vient :

(31) $$\Delta S_0 = -1{,}636 \text{ kcal./mol.°.}$$

Cette valeur est de 5 % inférieure à celle trouvée (27).

Comme $f = 0$ à dilution infinie, $m = \infty$, nous avons, en effet, $\Delta S_\infty = 0$.

Afin de contrôler la variation de ΔS_0 avec la température, les valeurs de $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty}$ ont été calculées pour 15 et 20 % en poids de H_2SO_4 (tableau VII). De ces données, nous pouvons conclure que ΔS_0 ne dépend pas de la température.

TABLEAU VII

$\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty}$ (%) pour H_2SO_4, d'après VINAL et CRAIG et KOHLRAUSCH

	VINAL et CRAIG				KOHLRAUSCH
	15°	18°	20°	25°	18°
Λ_∞	366	383	394	425	383
15 %	41,88	41,78	41,78	41,36	42,01
20 %	41,80	41,80	41,93	41,72	42,07

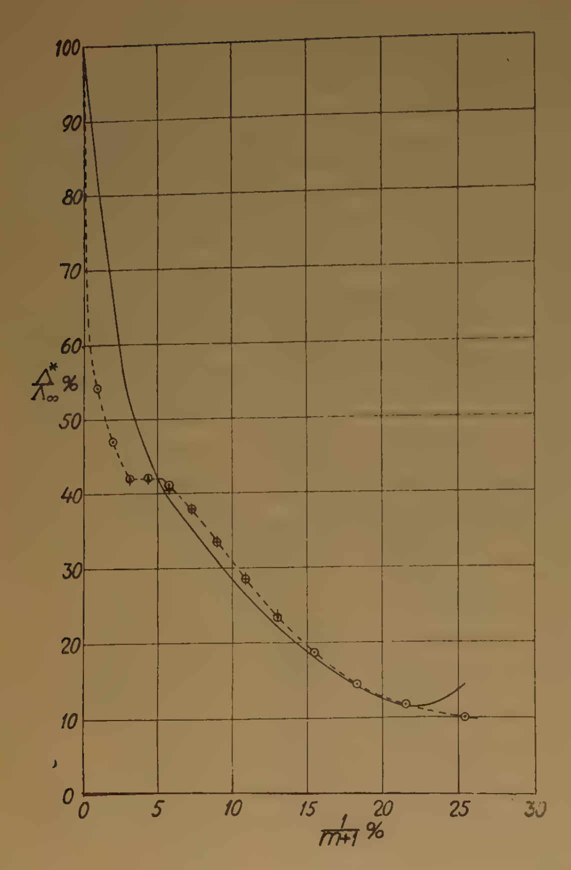


Fig. 13. — $\frac{\Lambda^*}{\Lambda_\infty} = f\left(\frac{1}{m+1}\right)$ pour H_2SO_4 à 18° sur les valeurs de KOHLRAUSCH (⊙) et de VINAL et CRAIG (+).

5. Discussion des différences observées entre les valeurs calculées et les valeurs observées.

Il apparait, d'après la discussion sur la variation de Λ avec la température (paragraphes 3 et 4), que la formule (15) ne peut donner qu'une approximation assez grossière. L'inexactitude de (13) n'entre pas en ligne de compte dans (22), cependant, à condition que n ne dépende pas de la concentration. La formule (22) doit donc être meilleure à mesure que (15) se rapproche davantage des données à toutes les concentrations pour une même valeur de n. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à une bonne approximation pour HCl et $HClO_4$ à des concentrations pas trop élevées. L'approximation doit cependant être moins bonne pour H_2SO_4, en particulier parce que (29) ne donne pas une valeur constante de Λ^* dans le domaine correspondant à 15 et à 20 % en poids.

La relation linéaire entre $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ et $\frac{1}{m+1}$ trouvée pour HCl et $HClO_4$ lorsqu'ils sont complètement dissociés peut être considérée comme une bonne vérification des formules (22) et (28) dans le cas particulier où $\alpha = 1$. Par conséquent, ces formules doivent donner des bonnes approximations lorsque HNO_3 et H_2SO_4 sont complètement dissociées. Mais pour ces deux acides, il y a des écarts particulièrement apparents, justement aux concentrations les plus faibles. La même tendance est présentée par les données d'OWEN et SWEETON pour HCl et, moins manifestement, par celles de BRICKWEDDE pour $HClO_4$. Ces écarts donnent des courbes de grande pente aux concentrations les plus faibles. Tandis que les données de KOHLRAUSCH pour HCl donnent par extrapolation $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = 0$ (0,00009 exactement), celles d'OWEN et SWEETON donnent $ln \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = -0,076$ ou $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = 0,92$. De même, les valeurs de $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ pour HNO_3 semblent tomber rapidement à environ 90 %. Pour H_2SO_4, cette chute brusque est encore plus apparente. Cependant, les valeurs d'OWEN et SWEETON donnent une ligne droite à des concentrations plus élevées avec à peu près la même pente que celle de la courbe construite avec les données de KOHLRAUSCH (fig. 8).

Les différences entre les valeurs expérimentales des divers chercheurs sont étonnamment grandes. Les valeurs pour HCl d'OWEN et SWEETON diffèrent autant des valeurs de KOHLRAUSCH que celles de VELEY et MANLEY pour HNO_3 diffèrent des valeurs calculées. Les valeurs pour HNO_3 de KOHLRAUSCH et de KOHLRAUSCH et GROTRIAN sont notablement plus grandes que celles de VELEY et MANLEY, bien que plus petites que les valeurs calculées. En raison de ces différences entre les données expérimentales elles-mêmes, il est difficile de trouver une signification aux différences entre les valeurs calculées et observées.

Dans le cas de H_2SO_4, l'accord entre les deux groupes de valeurs expérimentales est beaucoup meilleur. Le fait que Λ^* est constant dans le domaine 15 à 20 % semble être significatif. Ce fait n'a pas été pris en considération dans la formule (29). Pour ces raisons, il faut conclure que (29) est inexact. Il est difficile, cependant, de concevoir une formule simple pour ΔS qui soit valable dans un domaine étendu de concentration.

Aux concentrations très élevées, les formules simples employées ne sont aucunement en accord avec les données expérimentales. Dans le cas de HCl, nous ne connaissons pas les valeurs exactes de α

au-dessus de 9 n et, par conséquent, aucun effort ne peut être fait pour calculer $\frac{\Lambda^*}{\Lambda}$ dans ce domaine. La grande différence entre les données de LINDE et celles de BRICKWEDDE exclut l'extension du calcul au domaine au-dessus de 60 % en poids. Dans le cas de HNO_3, les valeurs observées sont plus grandes que les valeurs calculées au-dessus de 55 % en poids. Cela peut être dû à un mécanisme de dissociation différent de celui que l'on a supposé, à savoir la formation des ions NO_3^- et NO_2^+. Pour H_2SO_4, il faut considérer l'écart comme significatif de l'inexactitude de la formule employée.

En général, cependant, la concordance entre les valeurs calculées et observées est satisfaisante, en particulier pour ce qui concerne la simplicité des expressions choisies pour ΔS et les difficultés mentionnées au commencement de ce paragraphe.

Comme on l'a déjà fait observer, les courbes (15) pour HCl (fig. 2) semblent indiquer que n dépend de la concentration. Cela impliquerait que (18) et (22) doivent contenir un facteur de T à une puissance dans laquelle interviendrait $\frac{1}{m+1}$. Cela conduirait à une valeur calculée trop grande de Λ^* aux concentrations élevées. En outre, la relation linéaire (24) ne pourrait plus être valable. Ces conséquences sont donc incompatibles avec ce que nous avons trouvé et nous pouvons donc supposer que n est, en effet, indépendant de la concentration.

6. Le processus probable commandant la vitesse.

Nous nous attendrions à ce que l'énergie d'activation du processus (4) soit beaucoup plus petite que l'énergie nécessaire pour rompre une liaison hydrogène. Comme le processus :

$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+ \tag{32}$$

doit avoir une énergie d'activation encore plus petite, la valeur de ε trouvée semble éliminer le transfert du proton comme gouverneur de la vitesse. En outre, la formule (10), avec $n = 0$, ne donne aucune approximation raisonnable des courbes (15). Pour $n = 0$, nous trouvons à la température ordinaire $\varepsilon = 2{,}5$ kcal./mol. Même en négligeant la difficulté de définir une énergie d'activation qui varie si fortement avec la température, selon GLASSTONE, LAIDLER et EYRING [1] de 2,8 à 0° à 1,4 à 75°, cette valeur plus petite de ε semble encore trop grande pour le transfert du proton.

La chaleur de vaporisation de l'eau pure est 10,6 kcal./mol. De cette énergie, environ 25 % peut être attribuée aux forces de VAN DER WAALS [22] et le reste, 8 kcal./mol., aux liaisons hydrogène. Cela est approximativement la valeur de ε trouvée dans le paragraphe 4. La grande valeur de n trouvée dans le paragraphe 4, $n = 9$, indique que peu, ou même aucun, des degrés de liberté vibratoires ne restent dans l'état activé. Les forces de VAN DER WAALS ne sont pas influencées par la rupture des liaisons hydrogène et ne s'opposent pas à une rotation sans déplacement d'une molécule d'eau ou d'un ion H_3O^+. Nous pouvons donc conclure de ces données que les quatre liaisons hydrogène sont rompues dans l'état actif, et que la molécule H_2O ou l'ion H_3O^+ est complètement libre de s'orienter dans le champ par rotation. Cela est le processus gouvernant la vitesse proposé par HÜCKEL [2].

L'entropie de structure d'activation est proportionnelle au logarithme de la probabilité de la formation d'une configuration favorable en rétablissant les liaisons d'hydrogène rompues. Nous calculerons maintenant ΔS_{struct} en supposant que l'ion H_3O^+ est complètement libre de tourner dans l'état activé et qu'une configuration favorable des liaisons serait celle dans laquelle H_3O^+ est lié à trois molécules d'eau et à une molécule ou un ion de l'acide.

Pour qu'il se forme une molécule dissociée, il est nécessaire et suffisant qu'une liaison hydrogène soit formée par atome d'hydrogène de la molécule de l'acide, entre la molécule de l'acide et une molécule d'eau [3]. Pour simplifier, nous appellerons une telle liaison liaison H'. La molécule HNO_3 a son atome H attaché à un de ses atomes O. Quand un proton est déplacé le long de la liaison H', la charge négative de l'ion NO_3^- est localisée à cet atome O tant que la liaison H' existe. Pour le transfert du proton de la liaison H' à une liaison H entre l'ion H_3O^+ et une autre molécule H_2O, il est nécessaire que la liaison H' soit rompue. Dans cette position, il n'y a aucune raison pour que la charge négative de l'ion NO_3^- soit localisée sur cet atome O particulier. Du point de vue de la charge électrique, tous les atomes O de l'ion NO_3^- « libre » doivent, en effet, être considérés comme équivalents. Le nombre total des liaisons H qui peuvent être formées entre une molécule HNO_3 et les molécules H_2O les plus rapprochées est 9. Dans la re-orientation ou re-distribution des liaisons H, ces neuf liaisons sont toutes équivalentes. Pour $HClO_4$ et pour H_2SO_4, nous en avons, par analogie, douze au lieu de neuf. Si le nombre total des molécules HNO_3 est N, chaque molécule H_2O a, dans le processus de cette re-orientation, le choix entre ces N molécules HNO_3. Le nombre total des liaisons possibles (et équivalentes) avec des molécules HNO_3 dissociées est donc $\frac{9\alpha N}{2m}$ par atome H des molécules H_2O. La probabilité

qu'un des deux atomes H d'une molécule H_2O forme une liaison avec une des trois molécules H_2O voisines quelconque est $\frac{3}{4}\cdot$ La probabilité que l'autre atome H forme une liaison avec une molécule HNO_3 voisine ou un ion NO_3 voisin est $\frac{1}{4}$. La probabilité de l'arrivée simultanée de ces deux espèces de liaison est $\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{4}=\frac{3}{16}$. Donc, l'entropie structurelle d'activation est :

$$(33)\quad \Delta S_{struct} = k\,ln\left(\frac{3}{16}\right)^{\frac{9\,\alpha\,N}{2\;m}} = \frac{9\,\alpha}{m}\,R\,ln\left(\frac{3}{16}\right)^{1/2} =$$

$$= -\frac{9\,\alpha}{m}\,R\;.\;0{,}837\ \text{kcal./mol}^{\circ}.$$

Cela donne :

$$(34)\qquad \Delta\,S_0 = -\,1{,}67\ \text{cal./mol}^{\circ}.$$

c'est-à-dire à peu près la valeur empirique.

Pour l'acide chlorhydrique, le nombre de coordination est 5, chaque molécule HCl étant entourée de cinq molécules d'eau [10]. Au lieu de (33), nous avons donc :

$$(35)\quad \Delta\,S^{\circ} = R\,ln\left(\frac{4}{5}\cdot\frac{1}{5}\right)^{1/2} = -\,R\;.\;0{,}917 =$$

$$= -\,1{,}821\ \text{cal./mol}^{\circ}.$$

Aussi, le nombre maximum de molécules d'eau liées à la molécule HCl est 10 [10]. A partir de la formule empirique (24), nous obtenons donc, avec :

$$(36)\qquad f = \frac{10}{m+1}$$

au lieu de la valeur donnée par (30) :

$$(37)\quad \Delta S_{conf} = \frac{10}{m+1}\,\Delta\,S_0 = -\frac{10}{m+1}\,R\;.\;0{,}954$$

ou :

$$(38)\qquad \Delta\,S_0 = -\,R\;.\;0{,}954 = -\,1{,}895\ \text{cal./mol}^{\circ}.$$

La différence entre les valeurs (35) et (38) est de 4 % seulement.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire de Recherche d'Avesta Jernverks AB, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé à publier ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring. — *The Theory of Rate Processes*, New-York et Londres, 1941.
(2) E. Hückel. — *Z. Elektrochem.* (1928), **34,** 546-562.
(3) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1951), **265,** 332-343.
(4) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1952), **267,** 334-336.
(5) O. Redlich, E. K. Holt et J. Biegelleisen. — *J. Am. Chem. Soc.* (1944), **66,** 13-16.
(6) N. R. Rao. — *Indian, J. Phys.* (1943), **17,** 357-364.
(7) A. Simon, M. Reuther et G. Kratzsch. — *Z. anorg. Chem.* (1938), **239,** 329-344.
(8) O. Bastiansen et Chr. Finbak. — *Tids. Kjemi. Bergvesen. Met.* (1943), **3,** 98-99 ; Chr. Finbak. — Communication privée.
(9) L. Ochs, J. Guéron et M. Magat. — *J. Phys. Radium* (1940), **1,** 85.
(10) T. G. Owe Berg. — *Acta Chem. Scand.* (Sous presse)
(11) B. B. Owen et F. H. Sweeton. — *J. Am. Chem. Soc.* (1941), **63,** 2811-2817.
(12) L. H. Brickwedde. — *J. Res. N.B.S.* (1949), **42,** 303-329 ; *Res. Paper R.P.*, 1971.
(13) G. W. Vinal et D. N. Craig. — *J. Res. N.B.S.* (1934), **13,** 689-697 ; *Res. Paper R.P.*, 738.
(14) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1951), **266,** 120-129.
(15) Landolt et Börnstein. — *Physik-chem.* Tabellen Ergbd I, 602. Berlin, 1927.
(16) Landolt et Börnstein. — *Physik-chem.* Tabellen II, 1074. Berlin, 1923.
(17) Landolt et Börnstein. — *Physik-chem.* Tabellen II, 1074. Berlin, 1923.
(18) E. Linde. — *Z. Elektrochem.* (1924), **30,** 55-59.
(19) Landolt et Börnstein. — *Physik-chem.* Tabellen II, 1074. Berlin, 1923.
(20) Landolt et Börnstein. — *Physik-chem.* Tabellen II, 1081. Berlin, 1923.
(21) Landolt et Börnstein. — *Physik-chem.* Tabellen II, 1076. Berlin, 1923.
(22) L. Pauling. — *The Nature of the Chemical Bond*, 304, Ithaca, 1945.

ÉLECTROLUMINESCENCE ORGANIQUE : ÉTUDE DU MODE D'ÉMISSION

par André BERNANOSE et Paul VOUAUX
(Faculté de Pharmacie de Nancy).

Manuscrit reçu le 11-3-53.

RÉSUMÉ

L'étude oscillographique de cellules électroluminescentes à l'orangé d'acridine brillant E aux deux fréquences 50 et 500 périodes par seconde a montré l'analogie de ces cellules avec les cellules à phosphores minéraux au point de vue de la brillance instantanée en fonction de la tension instantanée appliquée. Le phénomène apparaît cependant plus simple ici à la fréquence de 50 périodes, où on n'observe aucune persistance lumineuse entre les périodes d'excitation.

Introduction.

Dans un précédent mémoire (1), nous avons signalé qu'il était possible d'obtenir des émissions de lumière par la seule action d'un champ électrique alternatif intense sur des diélectriques organiques luminescents. Nous avons décrit la construction de petites cellules électroluminescentes constituées par une feuille de cellophane rendue luminescente par des colorants organiques, serrée entre une plaque d'aluminium et une feuille de mica, dont la face extérieure était humidifiée. De la paraffine maintenait collé le diélectrique aux armatures empêchant ainsi la présence de lames d'air susceptibles de donner lieu à des effluves.

Nous avons exposé (1) les premiers résultats obtenus dans l'étude de la brillance moyenne en fonction de la tension efficace et nous avons conclu que la loi d'émission était analogue à celle trouvée par Destriau pour les cellules à base de sulfure de zinc phosphorescent. Il nous avait ainsi semblé naturel de conclure que l'excitation de la luminescence était également due au champ réel lui-même, régnant à l'intérieur du diélectrique, champ qui se calcule à partir de la différence de potentiel appliquée aux armatures et des constantes géométriques et électriques du condensateur.

Nous avons donc pensé qu'il devait être intéressant de chercher à poursuivre l'étude des analogies entre cellules à substance sensible minérale et cellules à substance sensible organique, en nous attachant cette fois à l'étude de l'émission instantanée en fonction du temps, la cellule étant excitée par le courant alternatif sinusoïdal à 50 ou à 500 périodes par seconde.

Montage.

Les cellules utilisées ici sont d'abord du même type que celles décrites précédemment, à cellophane. Mais d'autre part, nous avons réussi par la suite à mettre au point une technique chimique de préparation des feuilles électroluminescentes, à partir de matières cellulosiques variées et en particulier de papier filtre ordinaire, qui nous avait tout d'abord donné des résultats négatifs. Nous ne sommes plus ainsi limités à l'emploi de substances solubles dans l'eau. Une autre publication donnera les précisions nécessaires. Le deuxième type de cellules employées ici utilise le papier à cigarettes choisi pour sa très faible épaisseur. Ce support a toutefois l'inconvénient de ne pas donner une brillance homogène, la lumière dessinant la forme des fibres du papier lorsqu'on observe la cellule en fonctionnement à la loupe.

Toutes les cellules employées sont à base d'orangé d'acridine brillant E aimablement fourni par la Société Francolor [voir (1)]. Nous indiquons ici les caractéristiques des seules cellules qui ont permis d'obtenir des oscillogrammes convenables.

1. Cellule n° 2, papier, à partir d'une solution à 1/25.000.
2. Cellule n° 5, cellophane, à partir d'une solution à 1/250.000.
3. Cellule n° 6, cellophane, à partir d'une solution à 1/200.000.

Nous devons à l'obligeance de M. le Professeur Destriau et de Mme Michel Destriau l'obtention des ondes de brillances analysées dans ce travail.

L'installation est celle du laboratoire de M. le Professeur M. Curie, de la Faculté des Sciences de Paris. Cette installation se compose essentiellement d'un photomultiplicateur IP 21 R.C.A. associé à un oscillographe cathodique par l'intermédiaire d'un commutateur électronique, ce qui permet l'enregistrement simultané de la différence de potentiel appliquée à la cellule (courbe du haut) et de la brillance excitée (courbe du bas).

Résultats obtenus.

Les principaux résultats obtenus sont reproduits par les figures 1, 2 et 3 :

On peut observer :

1°) A la fréquence de 50 périodes/s (fig. 1) :

a) les ondes de brillance apparaissent sensiblement symétriques (ce qui est contraire à ce qu'on obtient généralement à partir des phosphores minéraux) ;

b) l'extinction est totale entre les ondes de brillance ;

c) les maxima de brillance sont décalés en avant par rapport aux maxima du champ appliqué.

2°) A la fréquence de 500 périodes/s (fig. 2 et 3) :

a) les ondes de brillance cessent d'être symétriques, la brillance traîne à l'arrêt de l'excitation ;

b) de la sorte, l'extinction ne semble plus tout à fait totale entre ondes de brillance : il y a une faible persistance lumineuse ;

c) les maxima des ondes de brillance sont toujours décalés en avant par rapport à ceux du champ appliqué, mais le décalage est beaucoup plus faible.

Une cellule, le n° 6, s'est montrée moins sensible à 500 périodes qu'à 50, ce qui est contraire à ce qui se passe avec les phosphores minéraux.

Interprétation des résultats.

Il apparaît ainsi que le phénomène de l'émission lumineuse est très rapide par rapport à la fréquence du secteur puisque l'onde de lumière est symétrique par rapport à sa verticale médiane. Les intervalles de temps obscurs montrent bien l'existence d'un seuil défini mesurable pour l'apparition de la lumière.

Par contre, l'étalement de la brillance vers la droite apparaît à 500 p. et la forme de la courbe ferait penser à une exponentielle. Ce n'est que d'autres modes d'excitation qui permettront de mettre en évidence de façon plus simple la loi de décroissance des phosphores excités par le champ électrique.

Dans notre précédente communication, nous avions relié la brillance moyenne de la lumière émise à la tension efficace employée. L'imprécision d'un oscillogramme ne nous permet pas, pour l'instant, de relier la brillance instantanée à la différence de potentiel appliquée.

Mais il est à remarquer que là, comme pour les cellules à phosphores minéraux, l'onde de brillance est toujours décalée vers l'avant par rapport aux maxima de la sinusoïde du champ appliqué.

Comme Destriau [2] l'a montré, c'est le champ électrique réel à l'intérieur du diélectrique qui est responsable de la luminescence. Si on le désigne par $\vec{\mathcal{H}}$, $\vec{H}$ étant le champ appliqué et $\vec{h}$ le champ antagoniste dû aux charges électriques déplacées, on a la relation :

$$\vec{\mathcal{H}} = \vec{H} - \vec{h} \tag{1}$$

En faisant ensuite intervenir la résistivité ρ du milieu et la relation de Poisson, Destriau donne la relation de départ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\text{Div. } \mathcal{H}) + \frac{4\pi}{K\rho}\,\text{Div. } \mathcal{H} = \frac{\partial}{\partial t}(\text{Div. H}) \tag{2}$$

Elle permet ainsi de considérer le cas particulier où le champ appliqué est sinusoïdal et d'en déduire la relation liant les amplitudes :

$$\mathcal{H} = \frac{H}{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi}{K\rho\omega}\right)^2}} \tag{3}$$

où K est la constante diélectrique du milieu et ω la pulsation.

Ainsi, le champ réel présente par rapport au champ appliqué un décalage en avant donné par la relation :

$$tg\,\varphi = \frac{4\pi}{K\rho\omega} \tag{4}$$

Si, par conséquent, nous considérons les deux pulsations correspondant aux fréquences employées 50 et 500 périodes :

$$\omega_1 = 100\,\pi \quad \text{et} \quad \omega_2 = 1.000\,\pi$$

les avances respectives seront entre elles comme :

$$\frac{tg\,\varphi_1}{tg\,\varphi_2} = \frac{1.000}{100} = 10$$

Sur les oscillogrammes dont nous disposons, nous pouvons, à partir du centre des figures 1 et 3, évaluer l'ordre de grandeur des déphasages et nous trouvons respectivement : $\varphi_1 = 0{,}70$ et $\varphi_2 = 0{,}088$ radian, ce qui donne :

$$\frac{tg\,\varphi_1}{tg\,\varphi_2} = \frac{0{,}84}{0{,}088}, \text{ valeur voisine de } 10.$$

En conclusion, nos cellules s'illuminent à partir d'un certain champ électrique instantané réel, seuil. A la fréquence de 50 p/s, la brillance suit ce champ réel sans retard, tandis qu'à 500 p/s, subsiste une certaine persistance lumineuse entre phases d'excitation.

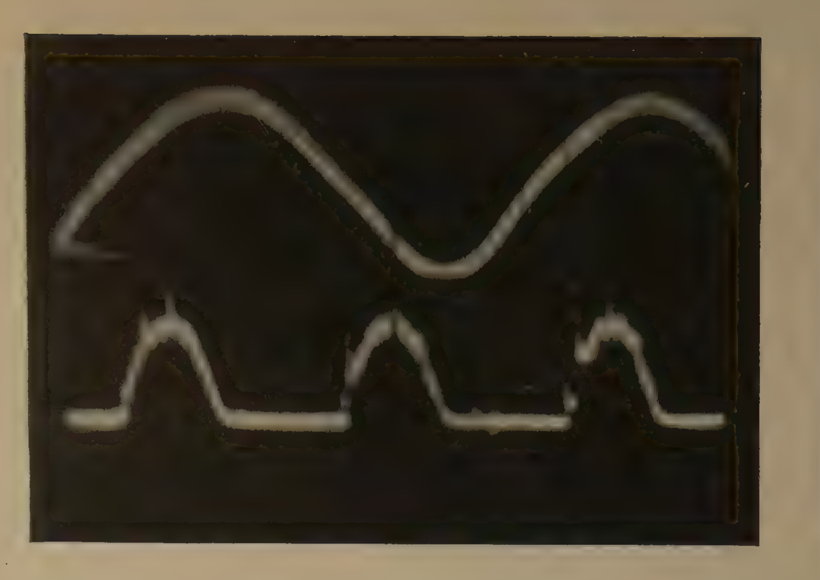


Fig. 1. — N° 6, 1.000 V, 50 p/s.

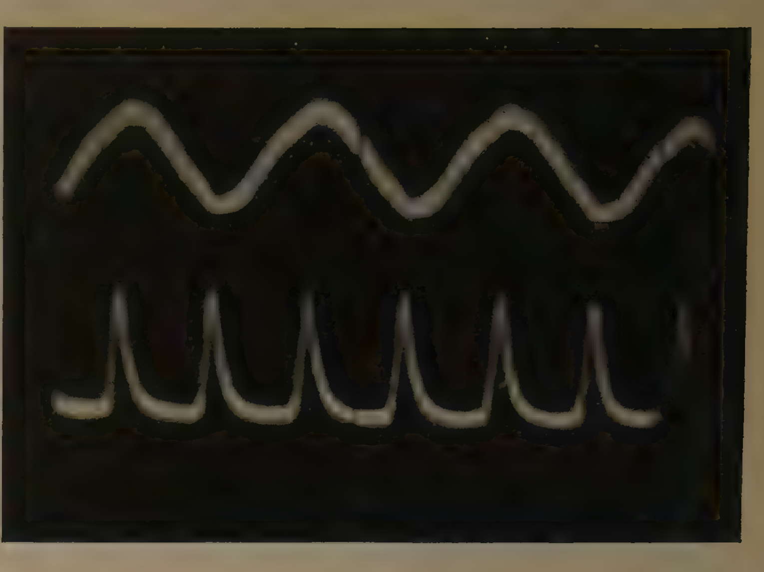


Fig. 2. — N° 5, 400 V, 500 p.s.

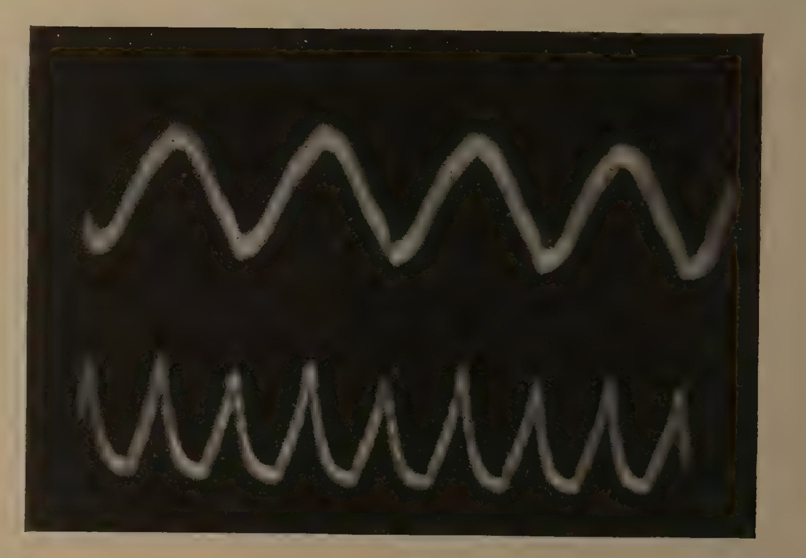
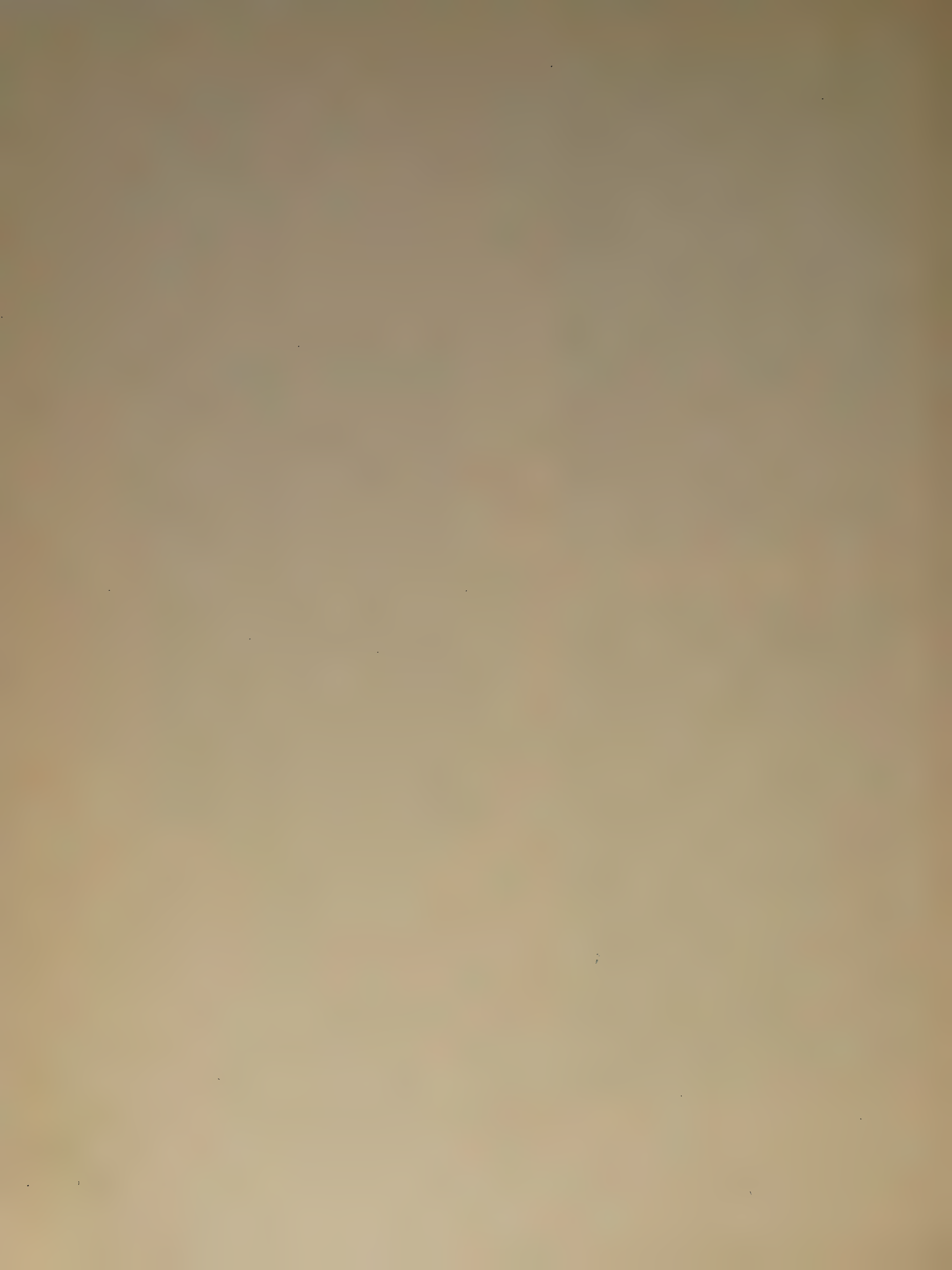


Fig. 3. — N° 2, 400 V, 500 p/s.



Nous rapprocherons ce dernier fait des résultats obtenus dans l'excitation des mêmes pellicules à partir d'une lampe de WOOD (lampe à vapeur de mercure sous pression du type « PHILORA »), où une nette phosphorescence verdâtre était observable durant plusieurs secondes.

Nous tenons à remercier M. le Professeur M. CURIE pour l'accueil qu'il a bien voulu nous réserver dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à nos recherches.

Nous tenons également à exprimer à M. le Professeur DESTRIAU et à Mme Michel DESTRIAU toute notre reconnaissance pour l'importante contribution qu'ils ont apportée à cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. BERNANOSE, M. COMTE et P. VOUAUX. — *J. Chim. Phys.* 1953, **50**, 64.

(2) G. DESTRIAU. — *Phil. Mag.*, 1947 (7), **38**, 700.

Une bibliographie de l'action des champs électriques sur les phosphores minéraux a été donnée à la fin de l'article (1).

COMPTES RENDUS DE LA RÉUNION DU COMITÉ INTERNATIONAL DE THERMODYNAMIQUE ET DE CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUES

1950

Sous ce titre, se trouvent rassemblées les communications qui ont été faites à cette réunion.

L'ensemble dès interventions a été divisé et reporté en huit sections :

I. **Introduction.** — P. van Rysselberghe.

II. **Rapport sur l'activité du Comité.** — M. Pourbaix.

III. **Equilibres électrochimiques.** — Etudiés spécialement par les diagrammes potentiels pH.

M. Pourbaix. — Equilibres électrochimiques.
P. Delahay, M. Pourbaix et P. van Rysselberghe. — Diagramme potentiel pH du plomb. Comportement électrochimique et corrosion du plomb.
Accumulateurs à plomb.
Diagramme potentiel-pH de l'argent. Comportement électrochimique et corrosion de l'argent.
Diagramme potentiel-pH du zinc. Comportement électrochimique et corrosion du zinc.
Comportement électrochimique de l'oxygène, de l'eau oxygénée et des radicaux OH et H_2O.
G. Valensi. — Contribution au diagramme potentiel pH du soufre.
A. Juliard, C. Rorive-Boute et D. Bermane. — Etude du comportement électrochimique d'un élément, à partir de courbes d'électrolyse.

IV. **Cinétique électrochimique.** — Comportant des publications sur le mécanisme des phénomènes électrochimiques.

R. Piontelli. — Considérations sur la cinétique électrochimique.
H. Fischer. — Einfluss von Inhibitoren auf elektrochemische Prozesse an metallischen Grensflachen.
L. Gierst et A. Juliard. — Etude oscillographique des régimes transitoires de diffusion.
M. Pourbaix. — Mécanisme de l'oxydation électrochimique.
R. Piontelli et G. Poli. — Vue d'ensemble sur les phénomènes de polarisation des métaux.
R. Piontelli et G. Guerci. — Influence du matériau cathodique sur l'électrodéposition des métaux.
P. van Rysselberghe et G. H. Murdock. — A two step polarographic reduction of hydrogen peroxide caused by the presence of magnesium or manganous ion (Abstract).
P. Delahay. — A polarographic method for the indirect determination curves at oxygen reduction on various metals (Abstract).
R. Piontelli. — Propriétés ioniques et réticulaires et comportement électrochimique des métaux.
R. Piontelli. — Influence de l'anion sur le comportement électrochimique des métaux.

V. **Corrosion.** — Application des points de vues exposés dans les sections précédentes à la corrosion.

T. P. Hoar. — Introduction.
F. E. W. Wetmore. — The Associate Committee on Corrosion Research and Prevention of the National Research Council of Canada.
A. Rius et A. S. Terrol. — Potentiel et passivité.
L. Cavallaro et A. Indelli. — Méthodes d'étude des inhibiteurs et stimulateurs de corrosion.
M. Pourbaix et P. van Rysselberghe. — Remarques sur la corrosion et sur la passivation des métaux.
F. Tödt. — Die Katodische Stromlieferung von Metalloberflachen als Mass fur die Oxydbedeckung die Wasserstoffbeladung und die Konzentration an gelostem Sauerstoff.
M. Pourbaix et C. Rorive-Boute. — Procédés électrochimiques anti-incrustants.
L. Meunier. — Sur le fonctionnement dynamique d'une cellule de polissage électrolytique du cuivre.

VI. **Application à l'Etude de la Chimie Générale et à la Chimie Analytique.**

G. Valensi. — Application a l'étude de la Chimie générale et de la Chimie analytique.
G. Charlot. — Définition des divers types de potentiels d'oxydo-réduction utiles en chimie analytique. Potentiels apparents
R. Gauguin. — Essais d'utilisation des courbes de polarisation en analyse quantitative. Potentiométrie à courant non nul et ampérométrie à potentiel d'électrolyse constant.
R. Gauguin. — Potentiel irréversible. Courbe de polarisation et réactions chimiques. Cas de l'ion thiocyanique.
A. Juliard et L. Gierst. —Applications analytiques de la mesure des variations de potentiel à l'aide de l'oscillographe à déflection radiale.

VII. **Polarographie.**

J. J. Mac Donald et F. E. W. Wetmore. — A test of the diffusion term in the Ilkovic equation (Abstract).
P. van Rysselberghe. — Polarographic detection of percarbonic acid and percarbonates (Abstract).
P. Delahaye. — Recent advances in oscillographic polarography (Abstract).
A. Rius. — Polarisation lors du dépôt du fer sur une veine de mercure.
L. Gierst et A. Juliard. — Perfectionnements à la technique polarographique classique.
G. Sartori, A. Liberti et G. Galzolari. — Le comportement polarographique du groupement SH.
H. I. Antweiler. — Polarographische Maxima und die Grenzflächenströmungen am Quecksilbertropfen.

VIII. **Nomenclature et définitions électrochimiques. Bases fondamentales.**

Où l'on groupe un certain nombre de communications dans lesquelles on tente de normaliser les notations et de définir exactement les notions habituellement employées en électrochimie. Les mémoires qui sont publiés sont suivis de la discussion qui a eu lieu lors de leur présentation.

L'ensemble constitue une mise au point importante d'un vaste domaine de l'électrochimie moderne et fournit par ailleurs un grand nombre de renseignements d'ordre théorique et expérimental.

P. van Rysselberghe. — Nomenclature et définitions électrochimiques. Bases fondamentales.
E. Lange. — Ueber elektrochemische Grundbegriffe.
R. Piontelli. — Définition et signification de quelques grandeurs électrochimiques.
R. H. Brown et R. D. W. Williams. — Relationship of the measured potential on an electrode with the free enthalpy changes of the electrode reaction (Abstract).
M. Pourbaix. — Deux expériences de cours en thermodynamique électrochimique.
R. Piontelli et G. Bianchi. — Méthodes expérimentales particulières en électrochimie.
Discussion sur les définitions et notions fondamentales de l'électrochimie.

BIBLIOGRAPHIE

Combustion, flames and explosions of gases, par B. Lewis et G. von Elbe, 1951, 795 pages. Academic. press. inc., New-York.

Bien que conservant le même titre que l'édition de 1938, ce livre a été entièrement refondu pour mettre à la portée du chimiste, du physicien et de l'ingénieur les récentes bases scientifiques nécessaires à la compréhension des phénomènes de combustion : théorie des réactions en chaîne, cinétique chimique des réactions, hydrodynamique des ondes de combustion, de détonation, thermodynamique des gaz de combustion, flammes de diffusion, etc. Plusieurs chapitres ont été ajoutés parmi lesquels celui des spectres d'émission des flammes, dont les données récentes montrent l'importance pour l'explication des mécanismes de réaction. Le sommaire suivant donne une idée à la fois de l'ampleur des phénomènes étudiés et de la précision atteinte par la science dans ce domaine.

Première partie. — Chimie et cinétique des réactions entre les gaz combustibles et l'oxygène.

Chap. I : Fondements théoriques.
II : La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène.
III : La réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène.
IV : La réaction entre les hydrocarbures et l'oxygène.
V : Spectres d'émission et ionisation des flammes.

Deuxième partie. — Propagation de la flamme.

Chap. VI : Photographie de flamme et enregistrement de la pression.
VII : Ondes de combustion dans les gaz explosifs non turbulents.
VIII : Ondes de combustion dans les gaz explosifs turbulents.
IX : Mélange et combustion dans les brûleurs à combustibles.
X : Brûleurs à entraînement d'air primaire.
XI : Ondes de détonation dans les gaz.
XII : Flammes dans des champs électriques.

Troisième partie. — Etat du gaz brûlé.

Chap. XIII : Température, pression, volume du gaz brûlé.
XIV : Température et radiation du gaz brûlé.

Quatrième partie. — Problèmes dans les processus techniques de combustion.

Chap. XV : Chauffage industriel.
XVI : Moteurs à combustion interne.
Appendice *A* : Données pour les calculs thermochimiques.
B : Limites d'inflammabilité.
C : Températures de flamme.

R. H. Busso

Les fours d'électrométallurgie, par M. Denis-Papin et J. Bistesi, 1952, 70 pages, 16 × 25, avec 30 figures, 600 francs. Edit. Desforges, Paris.

Ce livre qui traite de la construction, du calcul et du fonctionnement des fours d'électrométallurgie constitue un résumé de cours pour les élèves-ingénieurs en même temps qu'un formulaire, pour les spécialistes, électriciens ou métallurgistes, des fours électriques qui y trouveront des données numériques précieuses, des formules et des diagrammes.

Cet ouvrage constitue un reflet de l'enseignement donné à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, où l'un des auteurs, le très regretté Professeur Bistesi, a enseigné avant d'y être assassiné en héros de la Résistance.

Extrait de la table des matières.

Divers modes de production de chaleur.
Classification des fours électriques.
Construction des fours.
Bilan thermique.
Fonctionnement électrique des fours.
Equipement électrique des fours.
Régulation automatique des fours.
Les fours électriques modernes.
Bibliographie.

R. H. Busso

Barrow (R. F.), Caunt (A. D.), Downie (A. R.), Hermon (R.), Hult (E.), McKellar (A.), Miescher (E.), Rosen (B.) et Wieland (K.). Rédaction générale : Rosen (B.). — *Atlas des longueurs d'onde caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des molécules diatomiques.* **Tables de constantes et données numériques. Constantes sélectionnées, 5, 1952.** Hermann et Cie, dépositaires, 6, rue de la Sorbonne, Paris, 389 pages, 5.600 francs.

Cet atlas constitue un répertoire mis à jour de 12.700 raies environ, situées entre 15.000 Å et 800 Å et appartenant à 299 molécules diatomiques différentes. Il forme un complément très précieux au fascicule précédent (constantes sélectionnées, fasc. 4, données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques) des mêmes auteurs. Les bandes sont classées par longueur d'onde décroissante. Pour chaque bande, on trouve l'indication des conditions d'observation (émission ou absorption) de la molécule responsable et de la transition électronique ainsi que son classement vibrationnel, les bandes les plus caractéristiques du système auquel la bande appartient et enfin la page du fascicule 4 (où se trouve la référence bibliographique) se rapportant à la bande en question. Pour les « impuretés » fréquemment présentes, le nombre de bandes citées est particulièrement élevé. Pour H_2, par exemple, 4.000 raies individuelles sont indiquées dans un tableau annexe. On ne saurait trop louer, ni les auteurs pour les soins apportés à la préparation de cet atlas, ni l'éditeur pour son excellente présentation.

Les seules critiques que l'on puisse adresser à cette publication, c'est que (pour des raisons typographiques probablement), les intensités relatives et les conditions d'excitation des bandes d'émission ne soient pas indiquées, ce qui oblige l'utilisateur à se référer au fascicule précédent. On aurait aussi aimé y trouver, sur des planches hors-texte, des reproductions photographiques

des spectres, ce qui évidemment aurait entraîné une augmentation importante du prix de vente. Espérons qu'un tel recueil de planches paraîtra dans un proche avenir.

Mais, tel quel, cet atlas constitue un outil de travail très précieux et devrait exister dans chaque laboratoire, universitaire ou industriel, où l'on fait des mesures spectroscopiques.

Enfin, une remarque d'ordre tout à fait général. Quand il s'agit de livres et de manuels de cette importance, qui sont appelés à être constamment consultés, la présentation brochée habituelle en France et justifiée pour les romans, est un non-sens. Si nous voulons vendre des livres scientifiques français à l'étranger, il est nécessaire de se conformer à l'usage international et de les présenter reliés toile, comme le sont les livres scientifiques anglais, américains et russes. L'augmentation du prix qui en résultera sera largement inférieure au prix de la reliure sur commande, en Amérique par exemple.

Michel Magat.

Emschwiller (Guy). — *Chimie Physique* Tome I : Thermodynamique chimique. Equilibres gazeux. Tome II : Equilibres en solutions. Phénomènes de surface. Tome III : Cinétique chimique. Structure des molécules P., P.U.F., 1951, 1952. Trois volumes 19,5 × 14,5 préface de Louis Hackspill, XIX ; 1.452 pages, 168 figures, tableaux (collection « Euclide »).

Prix : 1.200, 1.300 et 1.800 francs.

Ce livre contient sous une forme très claire et toujours rigoureuse tout ce que l'étudiant en sciences, ou l'ingénieur, doit connaître de cette importante discipline qu'est la physicochimie.

L'exposé débute par une étude de la thermodynamique classique. Toutefois, cette science étant intimement liée aux propriétés corpusculaires, les méthodes statistiques modernes sont également exposées d'une manière détaillée.

En outre, ainsi que le remarque l'auteur dans une introduction, il ne suffit pas de savoir quelles transformations on peut produire, il faut encore être capable de les réaliser, c'est pourquoi l'étude de la cinétique apparaît indispensable.

Enfin, une étude des structures complète l'ensemble.

L'exposé des différentes matières traitées dans cet ouvrage comporte nécessairement une partie théorique importante, mais on sent constamment la préoccupation de l'auteur de relier la théorie à ses applications pratiques par le soin qu'il prend de traiter des exemples, de donner des tableaux de chiffres et des courbes, de comparer les résultats théoriques aux données expérimentales.

L'ouvrage est très complet. Il est divisé en trois tomes :

— Thermodynamique chimique et équilibre gazeux.

— Equilibres en solutions, phénomènes de surface.

— Cinétique chimique, structure des molécules.

Au total, c'est un ouvrage où l'expérimentateur et le technicien sont sûrs de trouver rapidement le renseignement cherché. Sa lecture est rendue aisée par une très bonne présentation matérielle et l'utilisation de notations extrêmement claires dont une liste accompagne chaque tome.

Enfin, un index général des noms et des matières rend facile la recherche de renseignements particuliers.

Eugène Cattelain. — *Pour mieux comprendre la Chimie Organique*. Bibliothèque d'Education Scientifique. Doin et Cie, éditeurs.

Ce livre écrit pour le lecteur non spécialisé, mais familier avec les notions générales de la chimie, représente une initiation à la chimie organique. Dans un volume réduit, l'auteur a réussi à condenser nos connaissances principales en chimie organique.

Pour atteindre ce but, il s'est imposé simplicité et clarté dans son exposé qui a été limité à l'étude des généralités et des fonctions simples.

Le plan de l'ouvrage est remarquable. Les neuf premières leçons sont consacrées à l'étude des généralités : 1. - Qu'est-ce que la chimie organique ? 2. - Comment établir la formule d'un composé organique ? 3. - Analyse immédiate. 4. - Valence, radicaux, fonctions. 5. - Isomérie, polymérie, tautomérie. 6. - Chaînes ouverte, fermée, droite, ramifiée, saturée, insaturée. 7. - Réactions d'addition et de substitution. 8. - Hydrogénation et réduction, déshydrogénation, oxydation, estérification, hydrolyse, hydratation, déshydratation, halogénation. 9. - Sulfonation, nitration, condensation.

L'auteur a pris soin de définir chaque nouveau terme employé, mais parfois les définitions données ne sont pas assez précises. On pourrait reprocher à l'auteur la distinction faite entre la réduction et l'hydrogénation (et entre l'oxydation et déshydrogénation), qui rend inutilement plus difficile la tâche d'un lecteur peu spécialisé. Ce chapitre gagnerait certainement en simplicité, selon nous, si l'on ne parlait que de l'oxydation et de la réduction qui sont de plus en plus employées dans le sens général, en mentionnant seulement les cas particuliers de l'hydrogénation, de l'oxygénation, etc.

D'autre part, il faut apprécier de très nombreux renvois dans le texte qui, tout en ralentissant la cadence de la lecture, permettent néanmoins une meilleure assimilation du cours.

La deuxième partie du livre divisée en quinze leçons constitue une étude systématique des principales fonctions simples : 1. - Hydrocarbures acycliques (forméniques, éthyléniques et acétyléniques). 2. - Hydrocarbures isocycliques (alicycliques et aromatiques). 3. - Dérivés halogénés des hydrocarbures. 4. - Alcools. 5. - Phénols. 6. - Ethers-oxydes. 7. - Aldéhydes et cétones. 8. - Acides et leurs halogénures et anhydrides. 9. - Esters. 10. - Amides. 11. - Nitriles et carbylamines. 12. - Amines. 13. - Uréthanes, urée, uréines et uréides. 14. - Diazoïques, azoïques et hydrazines. 15. - Composés hétérocycliques.

En traitant dans une même leçon les composés aliphatiques et aromatiques, l'auteur a pu, sous un petit volume, nous donner un maximum de notions assez facilement assimilables. Les chapitres sont présentés d'une manière classique : modes d'obtention, réactions caractéristiques et utilisation pratique de quelques corps importants.

Malgré les quelques remarques ci-dessus, notre opinion est que l'auteur a atteint son but et que cet ouvrage concis peut servir de base solide à une étude plus complète de la chimie organique.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e^)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1 125 fr.	1.375 fr
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à presenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 5-1953.
Dépôt légal 2e trimestre 1953. — N° 5397.